

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie
Studijní obor: Hospodaření s přírodními zdroji



Lucie Pivovarská

Experimentální výzkum kinetiky krystalizace v jednosložkovém systému
Experimental study of crystallization kinetics in one-component system

Bakalářská práce

Vedoucí práce/Školitel: Mgr. Václav Špillar, Ph.D.
Konzultant: Dr. Alessaro Fabbriozio, Ph.D.

Praha, 2017

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 24. 8. 2017

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat mému školiteli Mgr. Václavu Špillarovi, Ph.D., za vedení, pomoc a trpělivost při vypracovávání této práce. Dále bych ráda poděkovala vedoucímu laboratoře experimentální petrologie Dr. Alessandru Fabbriovi, Ph.D., za cenné rady při práci v laboratoři.

ABSTRAKT

Hlavním řídicím procesem v magmatických krbech je zejména krystalizace, která ovlivňuje např. eruptivní chování sopek, a nebo také vznik některých ložisek surovin. Krystalizace je kineticky řízený děj, zahrnující především nukleaci a růst krystalů, o jehož mechanismech i rychlostech je relativně málo známo. V této práci byla provedena pilotní sada patnácti kinetických krystalizačních experimentů v jednosložkovém systému, které vznikly tavením a krystalizací diopsidového skla v peci za atmosférického tlaku v rozsahu podchlazení 41 – 450 °C pod teplotu liquidu. Získané experimentální produkty umožnily kvantitativní výpočet rychlostí nukleace diopsidu ($18,7 \text{ mm}^{-3}\text{s}^{-1}$ za podchlazení 491 °C) a kvalitativní odhad rychlosti růstu diopsidu (maximálně $8,88 \times 10^{-4} \text{ cms}^{-1}$ při podchlazení 240 °C). Pozorování krystalizačních produktů dále ukazují na růst s krystalograficky omezenou morfologií zrn v celém rozmezí studovaných podchlazení s absencí dendritického růstu. Při vysokých podchlazeních byla pozorována heterogenní nukleace, jejíž roli ale nelze vyloučit v širším rozmezí podmínek. Experimenty zároveň v širokém rozsahu studovaných podmínek vylučují velikostně závislý růst a ukazují na rychlost růstu řízenou v jednosložkovém systému pouze vnějšími intenzivními proměnnými.

SUMMARY

Crystallization is main internal process in magma chambers and it influences, among other things, the eruptive behavior of volcanoes, or formation of some types of ore deposits. Crystallization is a kinetically controlled process, which includes mainly nucleation and growth of crystals. Despite its importance, mechanisms and rates of crystallization are poorly constrained. In this work, a pilot set of fifteen kinetic crystallization experiments were performed in a one-component pure diopside system. The experiments were performed by melting and crystallization in an atmospheric furnace under various levels of undercoolings ranging from 41 to 450 °C below the temperature of liquidus. The experimental products allowed quantitative calculation of nucleation rates ($18.7 \text{ mm}^{-3}\text{s}^{-1}$ under the undercooling of 491 °C) and qualitative estimate of crystal growth rates (maximum of $8.88 \times 10^{-4} \text{ cms}^{-1}$ at the undercooling of 240 °C). Observations of crystallization products further indicate that the crystal growth occurred on crystallographically defined faces with euhedral morphology over the entire range of undercoolings with absence of dendritic growth. In addition, heterogeneous nucleation was observed at high undercoolings, but cannot be excluded under a broader range of conditions. Experiments also exclude size-dependent growth as a major growth mechanism over a wide range of studied conditions.

OBSAH

1. Úvod	1
2. Fyzikálně-chemické základy magmatické krystalizace	2
2.1. Nukleace	2
2.2. Růst krystalů	4
2.2.1. Růst řízený difúzí složek	5
2.2.2. Růst řízený povrchovou reakcí	6
2.3. Další krystalizační procesy	8
2.4. Předchozí studie kinetiky krystalizace	8
3. Metodika krystalizačních experimentů	9
3.1. Volba experimentálního systému	9
3.2. Příprava výchozího materiálu	9
3.3. Průběh krystalizačních experimentů	10
3.4. Vytvoření nábrusů	12
4. Výsledky	13
4.1. Sklovité experimenty	15
4.2. Oligokrystalické experimenty	15
4.3. Polykrystalické experimenty	16
4.4. Odhad rychlostí nukleace a růstu krystalů	17
4.5. Výpočet rychlosti nukleace metodou více kapek	20
4.5.1. Souvislost rychlosti nukleace s pravděpodobností vykrystalizování kapky	21
4.5.2. Určení pravděpodobnosti vykrystalizování kapky	21
4.5.1. Testovací výpočet rychlosti nukleace z experimentálních dat	22
5. Diskuze	23
5.1. Metodika kinetických krystalizačních experimentů a jejich vyhodnocení	23
5.2. Kinetika nukleace a růstu diopsidu	23
5.3. Krystalizační procesy diopsidu	24
6. Závěr	25
7. Použitá literatura	26
Příloha 1. Nábrusy experimentů	27
Příloha 2. Výpočet průměru kapky	29
Příloha 3. Průměry a krystalinity kapek k výpočtu rychlosti nukleace metodou více kapek v experimentu E14.	30

PŘEHLED OBRÁZKŮ

Obr. 1. Vztah volné energie růstu embrya k jeho poloměru. Embryo tvoří stabilní jádro, jakmile dosáhne kritického poloměru r_c . ΔG_a je volná energie aktivace potřebné ke stabilizaci jádra (Philpotts a Ague, 1990).....	3
Obr. 2. Schématické znázornění rychlosti nukleace a rychlosti růstu krystalů v závislosti na teplotě (Philpotts a Ague, 1990).....	4
Obr. 3. Koncentrační gradienty složek před krystalovou plochou, jejíž rychlost růstu je určena difúzí látek v okolí v po sobě následujících časech $t_1 - t_7$. Koncentrace složky bezprostředně ve styku s plochou je rovnovážná koncentrace. Koncentrace v krystalu je zobrazena jako konstantní, ale může se během růstu lišit (růstová zonalita) (Philpotts a Ague, 1990).....	5
Obr. 4. Příklad dendritického růstu (Bragard et al., 2002).	6
Obr. 5. Uspořádání silikátového minerálu (inosilikát). Trojúhelníky reprezentují tetraedry (Earle, 2016).	6
Obr. 6. Pravděpodobná místa připojení nových stavebních jednotek na povrch krystalu. Místa, která poskytují největší počet vazeb, budou zaplněna nejdříve (kouty, úžlabí, plochy) (Philpotts a Ague, 1990).....	7
Obr. 7. Hrana vytvořená šroubovou dislokací se samovolně rozšiřuje a růst rozvíjí spirálovou rampu (Philpotts a Ague, 1990).....	7
Obr. 8. A) sklo v platinovém kalíšku; B) úlomek diopsidového skla pod binokulární lupou.	10
Obr. 9. Porovnání vývoje teplot v peci při samovolném chladnutí (T_{real}) a požadovaných průběhů teplot (T_{pres}).....	10
Obr. 10. Porovnání reálného vývoje teplot (T_{real}) při ochlazování metodou ventilace s požadovanými hodnotami (T_{pres}).....	11
Obr. 11. Malé kapky na platinové destičce při experimentech A) E14; B) E15. Mikrofotografie v odraženém světle.	13
Obr. 12. Krystal s euhedrálním omezením v experimentu E12. Mikrofotografie v odraženém světle.	13
Obr. 13. Závislost času potřebného pro vykrytalizování vzorku, t , na teplotě, T . Jako teplotu uvažujeme průměrnou teplotu za dobu strávenou pod teplotou likvidu, jako čas uvažujeme čas strávený pod teplotou. Křivka odděluje dvě fáze, kdy na levé straně je kapka stále sklovitá a na pravé krystalická.	14
Obr. 14. Příklady mikrofotografií nábrusů sklovitých experimentů v odraženém světle. A) E1; B) E5.	15
Obr. 15. Viditelná přímá hranice zrn v mikrofotografii nábrusu experimentu E3 v odraženém světle.	15
Obr. 16. A) mikrofotografie nábrusu experimentálního produktu E6 v odraženém světle; B) mikrofotografie výbrusu E6 ve zkřížených nikolech.	16
Obr. 17. Mikrofotografie výbrusu E15 ve zkřížených nikolech. Řez rovnoběžně s platinovou podložkou. A) celkový pohled; B) přiblížení na zrna.	16
Obr. 18. A) Heterogenní nukleace na nečistotách na povrchu kapky diopsidového skla v experimentu E14. Mikrofotografie neopracovaného povrchu kapky v odraženém světle; B) Mikrofotografie výbrusu E15 ve zkřížených nikolech. Řez kolmo na platinovou podložku.	17
Obr. 20. Porovnání minimální a maximální rychlosti nukleace. Křivka ukazuje trend rychlosti.	20

Obr. 21 Závislost kumulativní pravděpodobnosti vykryštalizování kapky, f , na jejím průměru, D . Body představují měření získaná ze vzorku E14, plná čára je nejlepší fit vypočtený jako průměr 50 virtuálních populací kapek.	22
---	----

PŘEHLED TABULEK

Tab. 1. Složky pro syntézu diopsidového skla.	9
Tab. 2. Přehled provedených experimentů.	12
Tab. 3. Výsledná krystalinita a zrnitost experimentálních vzorků.	14
Tab. 4. Výsledná minimální a maximální rychlost nukleace.	18
Tab. 5. Minimální a maximální hodnoty rychlosti růstu krystalů.	20

1. ÚVOD

Vyvřelé a metamorfované horniny kromě vulkanických skel jsou tvořeny krystalickými minerálními zrny. Složení těchto zrn je vysvětlitelné termodynamickou fázovou rovnováhou, ale jejich růst je řízen kinetickými faktory, které jsou stále málo pochopené (Hammer, 2009). Struktura horniny, která svědčí o jejím původu, je určena převážně nukleací a růstem krystalů. Velikost zrna, zároveň ovlivňuje reologii hornin i magmatických krystalových suspenzí, a proto hraje důležitou roli při tečení (viskozita) hornin v zemském pláští či orogenních zónách nebo pro chování magmatu v magmatických krbech (Petford, 2009).

Minerály vzniklé na Zemi jsou výsledkem kombinací procesů nukleace a růstu krystalů. Výjimkou mohou podle definice být rtuť, bitumenní látky nebo například produkty vzniklé po hoření hald. Nukleace je proces na atomární úrovni, kdy výsledkem je shluk částic o struktuře blízké struktuře pevné fáze, který je natolik velký, aby byl termodynamicky stabilní. Vznik nuklea je podmíněn objemovou a povrchovou energií. Pokud je součet těchto dvou hodnot negativní, pak embryo dosáhlo kritické meze a vzniklo nukleo. S vyšším stupněm podchlazení stoupá rychlost nukleace. Růst krystalů závisí především na difúzi a reakcích na povrchu. Nedílnými faktory, které vstupují do procesu růstu krystalů, jsou viskozita, teplota, tlak a ostatní fyzikálně-chemické vlastnosti prostředí a taveniny. Mezi základní procesy vstupují i jiné jako je například koalescence zrn, Ostwaldovo zrání či disperze rychlosti růstu v roztocích či magmatech (Lasaga, 1998; Marsh, 1998).

Cílem této práce bylo provedení krystalizačních experimentů za účelem zvládnutí metodiky a získání nových dat o rychlostech nukleace a růstu krystalů v horninách. Tyto hodnoty nejsou dostatečně prozkoumány a kinetické experimenty představují základní přístup, jak je měřit. Pro experimenty byl zvolen jednosložkový systém $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, který svým složením odpovídá hořečnatému klinopyroxenu diopsidu. Jednosložkový systém byl vybrán pro jednoduchost, kdy do experimentů nevstupují komplikující procesy jako je například difúze složek, změna termodynamické řídicí síly pro krystalizaci při postupném vývoji složení taveniny nebo tvorba jiných minerálních zrn na povrchu stávajících krystalů. Diopsidové složení pak bylo zvoleno pro jeho ochotu relativně rychle nukleovat (Tsuchiyama, 1983) a pro jeho geologickou relevanci – diopsidová komponenta představuje jednu ze základních složek bazaltických hornin.

V této práci jsou nejprve shrnuty základní fyzikálně-chemické poznatky o krystalizačních procesech v magmatech a o možnostech jejich experimentálního výzkumu. Následuje popis vlastní experimentální metodiky výzkumu krystalizace diopsidu a výsledků pilotních patnácti experimentů provedených v rámci této práce.

2. FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ ZÁKLADY MAGMATICKÉ KRYSTALIZACE

Základní principy růstu krystalů jsou identické jak pro vyvřelé, tak i pro metamorfované horniny. Jediným odlišným faktorem je médium, ve kterém k růstu dochází. Růst krystalů může nastat teprve poté, co termodynamické intenzivní proměnné překročí určitým konečným krokem podmínky rovnováhy pro tvorbu dané fáze. Toto překročení (podchlazení, přesycení) poskytuje energii pro vznik krystalizačního jádra - nuklea, na němž může nastat růst, a zároveň hnací sílu, která tento růst udrží (Philpotts a Ague, 1990).

Jakmile se nukleo vytvoří, tak k němu začnou krystalizující složky difundovat. Vzdálenost, na kterou se difúzí materiál přenáší, závisí na rychlosti difúze a na dostupném čase. Materiál, který je příliš vzdálený od vzniklého nuklea, musí vytvořit nukleo samostatné. Skutečnost, že horniny mají zřídka zrnitost větší než centimetr (pegmatity jsou výjimkou), poskytuje přibližné měřítko, ve kterém difúze při krystalizaci funguje (Hammer, 2009; Lasaga, 1998; Philpotts a Ague, 1990).

Počet nukleí, které se vytvoří, závisí na rychlosti nukleace a na čase, který je pro nukleaci dostupný. Souhra mezi rychlostí nukleace a rychlostí růstu krystalů je zásadním faktorem určujícím výslednou velikost zrna horniny (Lasaga, 1998; Marsh, 1998; Philpotts a Ague, 1990).

2.1. Nukleace

Nukleace je proces, při kterém za příznivých fyzikálně-chemických podmínek dochází ke vzniku zárodku krystalu - nuklea. Nukleo může vzniknout samovolně či na povrchu jiného krystalu, popřípadě nečistoty, která funguje jako krystalizační jádro. Při strukturní podobnosti může dokonce dojít k epitaktickému srůstu, což je srůst dvou různých krystalů (Clarke a Bogutyn, 2003). Zatím se neví přesně, jaký tvar nukleo má. Většinou se zavádí sférická aproximace (Lasaga, 1998b).

Nuklea se mohou vytvářet náhodně v homogenní tavenině. V takovém případě se jedná o nukleaci homogenní. Pokud nukleace nastává na již existujícím povrchu, jako je jiný krystal nebo plynová bublina, jedná se o nukleaci heterogenní. Homogenní nukleace je energeticky náročnější, protože je zapotřebí větší energie k vytvoření nuklea. Například krystaly olivínu v pomalu chladnoucím magmatu podléhají homogenní nukleaci, ale krystaly turmalínu v pegmatitu rostou na jeho kontaktu s okolní horninou (heterogenně) (Philpotts a Ague, 1990).

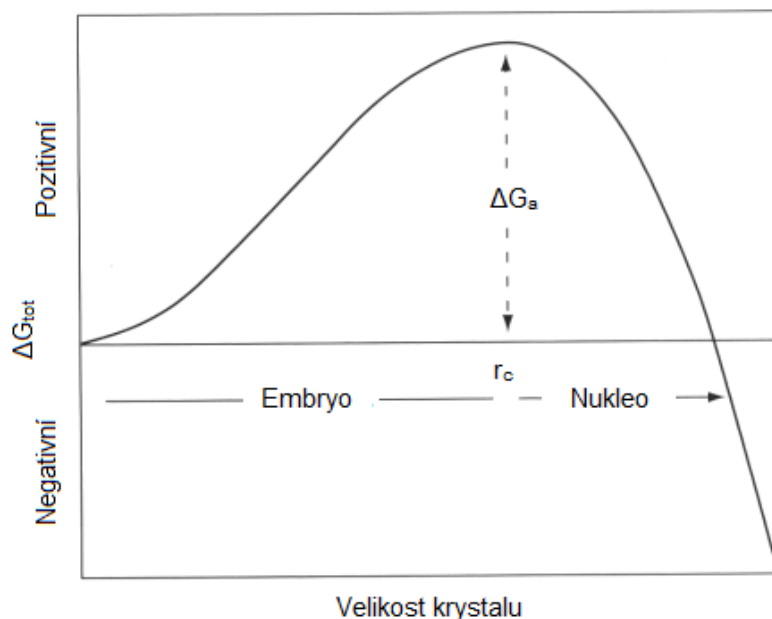
Vznik nuklea probíhá sérií reakcí, kdy postupným přidáváním stavebních jednotek (atomů, molekul, iontů, ...) vzniká jejich shluk se strukturou blízkou struktuře pevné fáze. K nukleaci dochází ve chvíli, kdy přiložením další stavební jednotky dochází ke snížení celkové Gibbsovy energie shluku, ΔG_{tot} (Lasaga, 1998b). Tato veličina se skládá ze dvou příspěvků:

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_{vol} + \Delta G_{intf}, \quad (1)$$

(-) (+)

kde ΔG_{vol} je objemová energie a ΔG_{intf} je povrchová energie shluku, resp. nuklea (Philpotts a Ague, 1990).

Objemová energie, ΔG_{vol} , se mění s třetí mocninou poloměru nuklea. Pod teplotou likvidu je vždy záporná. Povrchová energie, ΔG_{intf} , se na rozdíl od energie objemové mění s druhou mocninou a je vždy kladná. Proto zabraňuje další krystalizaci. Celková energie je zobrazena jako křivka na Obr. 1. Ukazuje, že shluk vznikající postupným přidáváním částic, má stále větší a větší energii. Ve chvíli kdy dosáhne kritické velikosti, začne jeho energie klesat (Lasaga, 1998; Philpotts a Ague, 1990).



Obr. 1. Vztah volné energie růstu embrya k jeho poloměru. Embryo tvoří stabilní jádro, jakmile dosáhne kritického poloměru r_c . ΔG_a je volná energie aktivace potřebná ke stabilizaci jádra (Philpotts a Ague, 1990).

Shluky, které nedosáhnou kritického poloměru se nazývají embrya. Ta, která nedokážou překonat kritickou mez, zaniknou. Ze zbylých se stanou stabilní nuklea (Lasaga, 1998b).

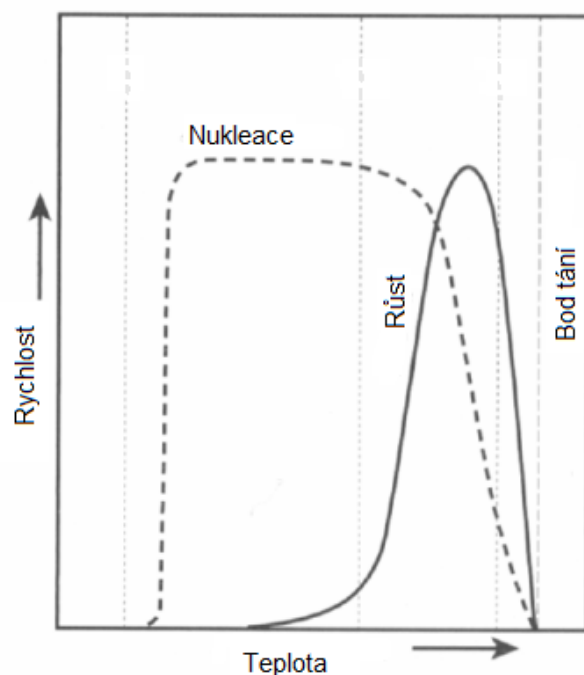
Hodnota ΔG_{tot} v kritické mezi je běžně uváděna jako aktivační energie, protože je to energie potřebná k vytvoření nuklea, které je dostatečně velké, aby dále rostlo. Tato energetická bariéra nukleace, ΔG_a , je vyjádřena jako:

$$\Delta G_a = \frac{16\pi\Delta G_{intf}^3 V^2}{3\Delta G_{vol}^2}, \quad (2)$$

kde ΔG_{intf} je povrchová energie, ΔG_{vol} je objemová energie a V je objem nuklea (Philpotts a Ague, 1990).

K nukleaci v silikátových taveninách dochází při podchlazení pod teplotu likvidu vždy s určitým časovým zpožděním. Toto zpoždění představuje časový interval, během kterého dochází k postupnému vybudování populace embryí ze základních stavebních jednotek. Toto zpoždění se obecně snižuje se zvyšujícím se stupněm podchlazení nebo rychlosti chlazení a např. na taveninách o složení odpovídajícím minerálu diopsidu bylo experimentálně zkoumáno Tsuchiyamou (1983)

Rychlost nukleace, I , vyjádřena jako počet nukleí, které dosáhnou nadkritické velikosti za čas v daném objemu ($m^{-3}s^{-1}$), je silně závislá na stupni podchlazení. Jakmile klesne teplota pod teplotu likvidu, dojde ke zvyšování negativní hodnoty ΔG_{vol} a tím je pravděpodobnější vznik nukleí a proto je i vyšší rychlost nukleace. Snižující se teplota ale zpomaluje difúzi a pohyb částic v tavenině, což má za následek snížení pravděpodobnosti tvorby embryí. Rychlost nukleace proto závisí na tom, který z těchto efektů převládá. Obecně rychlost nukleace s klesající teplotou (rostoucím podchlazením) nejprve roste a po dosažení maximální hodnoty začne opět klesat (Obr. 2). Vysoké stupně podchlazení způsobují, že se nuklea obtížněji tvoří, a proto se tavenina zchladí na sklo (amorfní strukturu) bez viditelné krystalizace (Philpotts a Ague, 1990).



Obr. 2. Schématické znázornění rychlosti nukleace a rychlosti růstu krystalů v závislosti na teplotě (Philpotts a Ague, 1990).

2.2. Růst krystalů

Jakmile vznikne stabilní nukleo, pokračuje v růstu a vytváří krystal, jehož velikost je určena koncentrací látek kompatibilních v krystalu v jeho okolí a blízkostí sousedních nukleí. Růst krystalu zahrnuje čtyři kroky:

1. Látky musí být schopny difundovat skrze médium. Rychlost difúze se značně liší v závislosti na tom, zda je médiem plyn, tekutina, silikátová tavenina nebo pevná hornina.
2. Látky, které migrují k nukleu, mohou reagovat a uspořádávat se do stavebních jednotek vhodných pro další růst krystalu.
3. Stavební jednotky se musí připojit k povrchu krystalu, to může zahrnovat nukleaci nových ploch nebo růst dislokací.
4. Připojení stavebních jednotek vytváří teplo a zároveň se zvyšuje koncentrace složek, které nevystupují do krystalu. Před dalším růstem musí být oba jevy odstraněny (Lasaga, 1998; Philpotts a Ague, 1990).

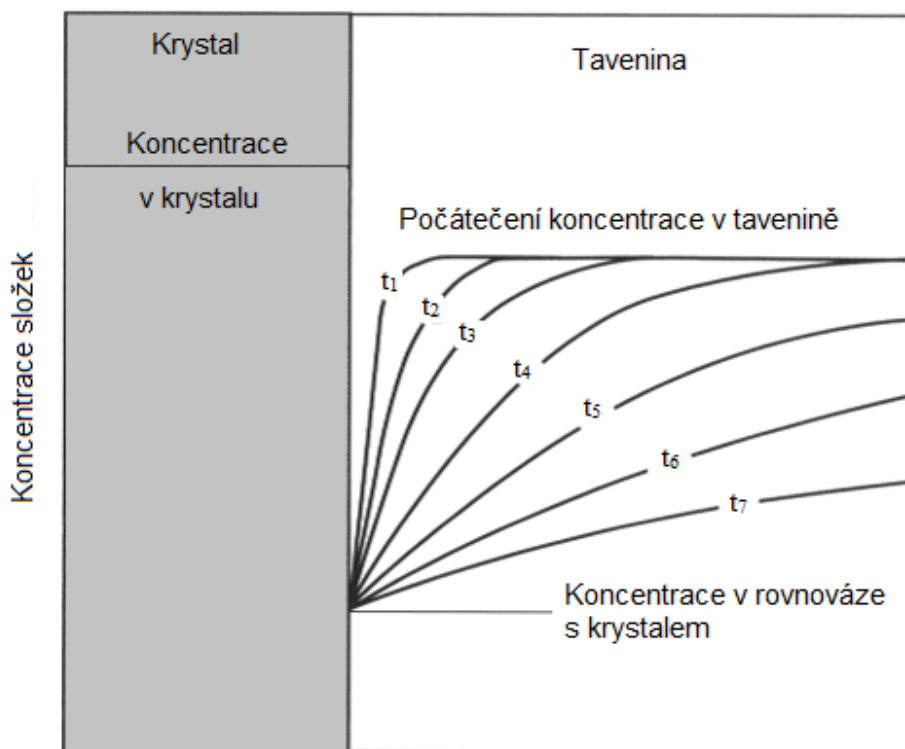
Rychlost růstu krystalů závisí na nejpomalejším z těchto kroků a udává se jako posun povrchu zrna za jednotku času (ms^{-1}) (Philpotts a Ague, 1990).

Znalost rychlosti růstu krystalů je nezbytná pro kvantitativní porozumění kinetice krystalizace ve vyvřelých horninách. Vzhledem k tomu, že rychlost růstu závisí na složení, fugacitě kyslíku, tlaku vody a dalších činitelích, je k provedení kinetických výpočtů pro vyvřelé horniny nutné znát hodnoty této rychlosti pro mnoho různých kompozic a podmínek.

S rostoucím podchlazením rychlost růstu obecně roste v důsledku rostoucí řídící síly pro krystalizaci. Podobně jako rychlost nukleace, ale po dosažení určité maximální hodnoty začne s dalším růstem podchlazení rychlost růstu klesat (Obr. 2) v důsledku snížené pohyblivosti částic v tavenině a na fázovém rozhraní (Philpotts a Ague, 1990).

2.2.1. Růst řízený difúzí složek

Jakmile začne krystal růst, v nejbližším okolí jeho povrchu dojde k odčerpání látek kompatibilních v krystalu a vytvoří se prudký koncentrační gradient. S časem se strmost gradientu snižuje (Obr. 3.). Tím se tok látek ke krystalu zpomaluje a v důsledku toho klesá i rychlost růstu (Philpotts a Ague, 1990). Rychlost difúze v závislosti na koncentračním gradientu je dána prvním Fickovým zákonem (závisí na teplotě, čase a aktivační energii; Webb a Pruess, 2003).



Obr. 3. Koncentrační gradienty složek před krystalovou plochou, jejíž rychlost růstu je určena difúzí látek v okolí v po sobě následujících časech $t_1 - t_7$. Koncentrace složky bezprostředně ve styku s plochou je rovnovážná koncentrace. Koncentrace v krystalu je zobrazena jako konstantní, ale může se během růstu lišit (růstová zonalita) (Philpotts a Ague, 1990).

Při vysokém stupni podchlazení dochází k dendritickému růstu krystalů v důsledku rychlejší lokální propagace hranice zrna. Dochází k přednostnímu růstu v jednom směru neboli primární ose. Na čele osy je vyšší teplota, tím dochází k nerovnoměrnému rozložení teplot v nejbližším okolí primární osy, a proto vznikají sekundární výrůstky vyšších řádů (Philpotts a Ague, 1990). Výsledný tvar připomíná jehličnatý strom (Obr. 4).



Obr. 4. Příklad dendritického růstu (Bragard et al., 2002).

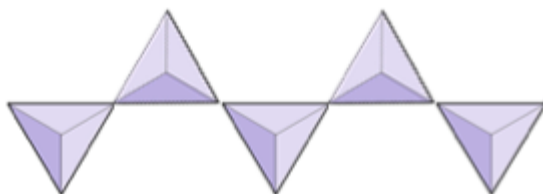
2.2.2. Růst řízený povrchovou reakcí

Růst krystalů v silikátových systémech při relativně malém podchlazení se zdá být řízen rychlostí reakcí na rozhraní krystalu a taveniny, i když nejsou stejného složení (Kirkpatrick, 1977; Uhlmann, 1972). Pro rychlost růstu, Y , řízenou reakcí na rozhraní lze napsat:

$$Y = \frac{fkT}{(3\pi a_0^2 \eta)} [1 - \exp(-L\Delta T/(RTT_L))], \quad (3)$$

kde f je zlomek míst na povrchu krystalu dostupných pro molekulární připojení, k je Boltzmannova konstanta, a_0 je meziatomová vzdálenost, η je viskozita taveniny, L je latentní teplo krystalizace, T je teplota, ΔT je podchlazení, T_L je teplota likvidu a R je plynová konstanta. Jestliže krystalická fáze roste stejným mechanismem z taveniny různého složení, budou veličiny a_0 a f pro obě složení téměř identické (Kirkpatrick, 1977).

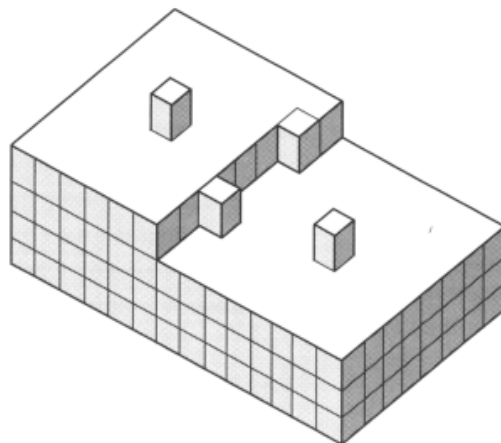
Při růstu silikátových komplexů není možné přidat pouze jeden atom. Lokální náboj může požadovat napojení určité skupiny iontů a to simultánně (Philpotts a Ague, 1990). Příkladem jsou inosilikáty zobrazené na Obr. 5 (Earle, 2016).



Obr. 5. Uspořádání silikátového minerálu (inosilikát). Trojúhelníky reprezentují tetraedry (Earle, 2016).

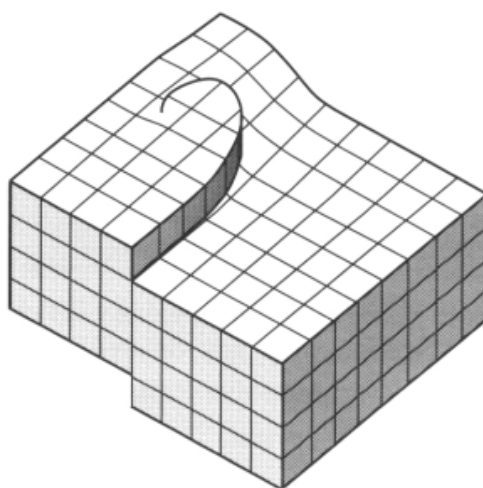
Růst řízený povrchovou reakcí spočívá v tom, že jakmile jsou látky seskupeny do přijatelných stavebních jednotek, musí se připojit k povrchu krystalu. To se děje různými způsoby, které jsou zobrazeny na Obr. 6. Na dokonale rovinném povrchu se stavební jednotka uchytlí jen, když založí novou vrstvu. Takové uchycení vytváří pouze několik vazeb a zvyšuje podíl plochy na objem. Pro růst krystalů je energeticky výhodnější připojovat stavební jednotky k místům, která jsou příznivější pro růst (kouty, úžlabí, místa s více plochami). Proto se nejdříve zaplní nepravidelnosti a až poté začne vznikat nová vrstva (Lasaga, 1998; Philpotts a Ague, 1990).

Vytvoření nové vrstvy nastává pouze s určitou pravděpodobností. Čím větší plocha je, tím větší je pravděpodobnost vzniku nové vrstvy (Philpotts and Ague, 1990). Zakládání nových vrstev je do jisté míry analogické mechanismu nukleace. Růst tímto způsobem je proto označován jako růst povrchovou nukleací.



Obr. 6. Pravděpodobná místa připojení nových stavebních jednotek na povrch krystalu. Místa, která poskytují největší počet vazeb, budou zaplněna nejdříve (kouty, úžlabí, plochy) (Philpotts a Ague, 1990).

Připojení stavebních jednotek ke krystalu může v některých případech nastávat na šroubové dislokaci. Dislokace jsou vady, nedokonalosti v krystalové struktuře. Šroubová dislokace je zajímavá pro růst krystalů, protože díky ní nikdy nedojde k zaplnění krystalové plochy, tudíž budou vždy existovat energeticky výhodná místa pro napojení dalších jednotek (Obr. 7).



Obr. 7. Hrana vytvořená šroubovou dislokací se samovolně rozšiřuje a růst rozvíjí spirálovou rampu (Philpotts a Ague, 1990).

2.3. Další krystalizační procesy

Nukleace a růst krystalů představují základní procesy fungující při krystalizaci magmat (Lasaga, 1998). Kromě těchto procesů se ale během tuhnutí tavenin mohou uplatňovat i procesy další, jejichž role je zůstává zatím jen částečně objasněna (Hammer, 2009).

Z hlediska termodynamiky mají malé částice podstatně větší měrnou povrchovou energii než částice velké. Z toho důvodu se malé částice snáze rozpouštějí. Je-li v roztoku, respektive tavenině, přítomen malý a velký krystal bude se malý krystal rozpouštět a velký poroste do doby, dokud se malý krystal nerozpustí. Tento jev se nazývá Ostwaldovo zrání (Schreiberová, 2011). Přenos materiálu při Ostwaldově zrání je zprostředkován difúzí. V geologických podmínkách se jedná o velmi pomalý proces, který se uplatňuje zejména v systémech vystavených dlouhou dobu vysoké teplotě, jako jsou metamorfované horniny. V magmatických podmínkách je role Ostwaldova zrání při krystalizaci pravděpodobná zejména v pomalu chladnoucích plutonických horninách (Higgins, 2002).

Při *in-situ* pozorováních krystalizace bazaltického magmatu v moissanitové cele pozorovala Schiavi et al. (2010), jev označovaný jako koalescence. Spočívá v tom, že při náhodné kolizi dvou samostatně rostoucích zrn se nezačne tvořit hranice mezi nimi, ale během krátké doby dojde k jejich spojení do podoby jednoho opticky kontinuálního zrna.

Experimentální měření rychlostí růstu v roztocích (např. Eberl et al., 2002) indikují, že rychlost růstu krystalů může růst s rostoucí velikostí zrna (*size-dependent growth*), případně se může měnit od zrna k zrně. Role koalescence a velikostně závislé rychlosti růstu při běžných podmínkách magmatické krystalizace zůstává z velké části nejasná.

2.4. Předchozí studie kinetiky krystalizace

Experimentální metody představují základní přístup ke kvantitativnímu výzkumu kinetiky krystalizace. Experimentální metody výzkumu krystalizace lze rozdělit podle toho, zda umožňují sledovat průběh krystalizace nebo až samotný výsledek.

První skupina metod umožňuje lepší charakterizaci kinetických veličin i přímé sledování procesů. První přímé měření rychlostí růstu v systému anortit-diopsid na zahřívacím stolku mikroskopu prováděl Kirkpatrick (1976). *In-situ* krystalizaci bazaltického andezitu sledovala Schiavi et al. (2009) v moissanitové cele za teploty 900 °C a tlaku 1 bar ve vzorku o průměru 100 μm. V této studii byl poprvé charakterizován jev koalescence krystalů, kdy bylo pozorováno splnutí dvou blízkých zrn do podoby zrna jednoho v okamžiku jejich dotyku. Mezi nevýhody *in-situ* technik patří malý rozměr vzorku a omezené možnosti obsahu volatilních složek ve studovaném systému.

Tyto nedostatky částečně eliminují metody druhé skupiny, ovšem za cenu ztráty přímého přehledu o průběhu krystalizace. Pomocí platinového očka nesoucího kapku taveniny a ponořeného do trubkové pece zkoumal Tsuchiyama (1983) dynamickou krystalizaci a její zpoždění na třech různých složeních v systému $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAlSi}_2\text{O}_8$. Porovnávali krystalizaci diopsidu a anortitu. Zjistili, že u obou probíhá nukleace náhodně. Při podchlazení $\Delta T = 70$ °C určili rychlost nukleace $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$.

V další studii Couch (2003) zkoumala haplogranitové složení (73 hm. % SiO_2) nasycené vodou. Experimenty probíhaly v rozmezích tlaků (5 – 200 MPa) a teplot (825 – 1185 °C) v experimentální kapsli. Druhá série experimentů zkoumala kinetiku krystalizace indukovanou dekompresí. Pro široké rozmezí podmínek se odhaduje zpoždění nukleace nejméně 4 hodiny. Pokrok krystalizace (krystalinita) se zvyšuje s poklesem tlaku, trváním experimentu a s podchlazením. Rychlost růstu krystalů se snižuje s podchlazením, i když při velmi vysokém podchlazení se začne opět zvyšovat. Srovnání této práce s dalšími experimentálními studiemi ukazuje důležitost složení a obsahu vody pro nukleaci a rychlost růstu. Zvyšující se obsah vody snižuje viskozitu taveniny a napomáhá krystalizaci.

3. METODIKA KRYSTALIZAČNÍCH EXPERIMENTŮ

3.1. Volba experimentálního systému

V této práci jsem se zaměřila na experimentální výzkum kinetiky krystalizace v jednoduchém systému. Ve vícesložkovém systému dochází mimo základních procesů, i ke složitějším fyzikálně-chemickým dějům. V jednosložkových systémech s jednou krystalizující fází je složení taveniny stejné jako složení výsledného krystalu. Termodynamická řídicí síla pro krystalizaci zde proto závisí jen na podchlazení a není funkcí složení taveniny. Rychlost růstu dále není ovlivněna rychlostí difúze složek v tavenině (Clarke a Bogutyn, 2003).

Pro experimentální práci byl zvolen systém $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, který svým složením odpovídá minerálu diopsidu. Diopsid se nachází v bazických až ultrabazických vyvřelých a metamorfovaných horninách. Patří do skupiny klinopyroxenů, strukturně pak mezi inosilikáty. Krystalizuje v monoklinické soustavě. Tento minerál jsme si vybrali k experimentům proto, že má poměrně rychlou nukleaci (Cameron et al., 1973; Tsuchiyama, 1983). Teplota tuhnutí diopsidu je $1392\text{ }^\circ\text{C}$ (Reinsch et al., 2008).

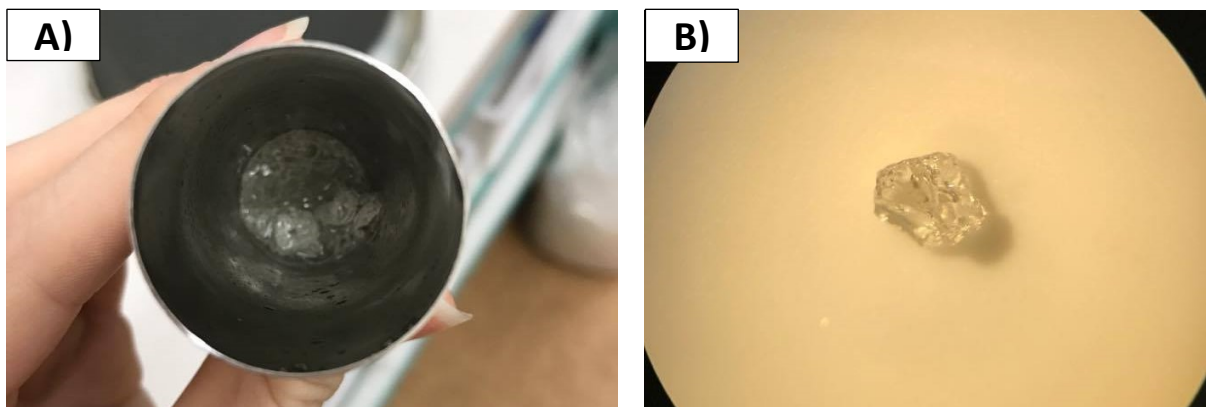
3.2. Příprava výchozího materiálu

Výchozí experimentální materiál byl připraven v podobě syntetického diopsidového skla o hmotnosti 5 g. Příprava probíhala tak, že bylo na analytických vahách Sartorius Cubis Series (analytická chyba 0,01 mg) odváženo množství tří sloučenin, SiO_2 , MgO a CaCO_3 , odpovídající jejich zastoupení ve složení diopsidu (Tab. 1). Poté byla směs mleta v achátové mističce s ethanolem po dobu zhruba 4 hodin do podoby suspenze, která měla jemnost analytickou jemnost. Po usušení na zahřívací plotýnce VWR 4x4 Alu Hotplate při teplotě $49\text{ }^\circ\text{C}$ byl prášek přenesen do platinového kalíšku a vložen do pece CLASIC 1018S. Nejprve byl materiál zahříván rychlostí $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ na teplotu $200\text{ }^\circ\text{C}$, kde 120 minut setrval. Dále se teplota zvyšovala rychlostí $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ na $600\text{ }^\circ\text{C}$, kde opět setrval 120 minut, poté na $800\text{ }^\circ\text{C}$ s čekacím intervalem 120 minut a následně na teplotu $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Při této teplotě byl vzorek ponechán více než 24 hodin. Tento celý proces se nazývá dekarbonizace. Jeho účel spočívá v odstranění oxidu uhličitého za pomoci vysoké teploty (Edgar, 1973). Poté byla teplota zvýšena rychlostí $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ na $1500\text{ }^\circ\text{C}$ a materiál byl taven po dobu jedné hodiny. Vzorek byl následně zchlazen ve vodě. Vzniklé diopsidové sklo bylo vypreparováno z kalíšku do achátové misky a opětovně drceno v etanolu, usušeno na plotýnce a zahříváno v peci rychlostí $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ na teplotu $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Po jedné hodině byl materiál opět zchlazen a nadrcen. Takto homogenizované diopsidové sklo bylo připraveno k experimentům a uloženo v peci značky Memmert UMB200 při teplotě $110\text{ }^\circ\text{C}$, aby bylo zabráněno absorpci vzdušné vlhkosti.

Tab. 1. Složky pro syntézu diopsidového skla.

Sloučeniny	Čistota [%]	Výrobce	m_{teor}	m_{skut}
SiO_2	99,995	Alfa Aesar	2,77449	2,77461
MgO	99,99	ChemPur	0,93088	0,93060
CaCO_3	99,95	Alfa Aesar	2,31065	2,31095

Použité symboly: m_{teor} – vypočtené hmotnosti složek potřebné pro přípravu 5 g diopsidu; m_{skut} – skutečně navážené hmotnosti složek použité pro přípravu 5 g diopsidu.

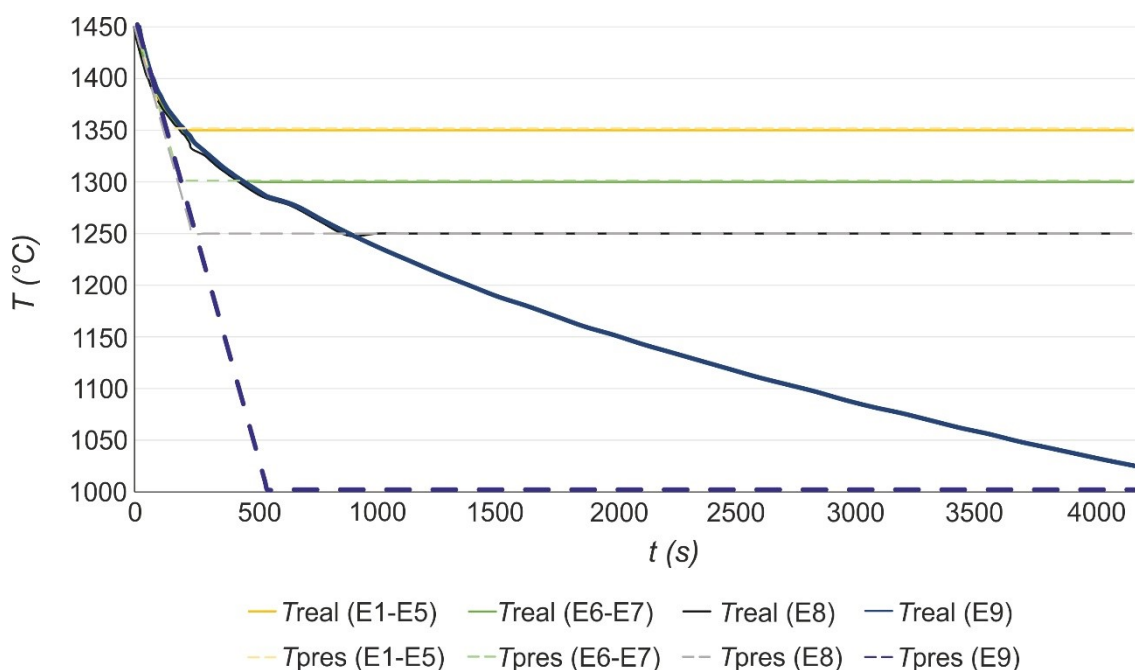


Obr. 8. A) sklo v platinovém kališku; B) úlomek diopsidového skla pod binokulární lupou.

3.3. Průběh krystalizačních experimentů

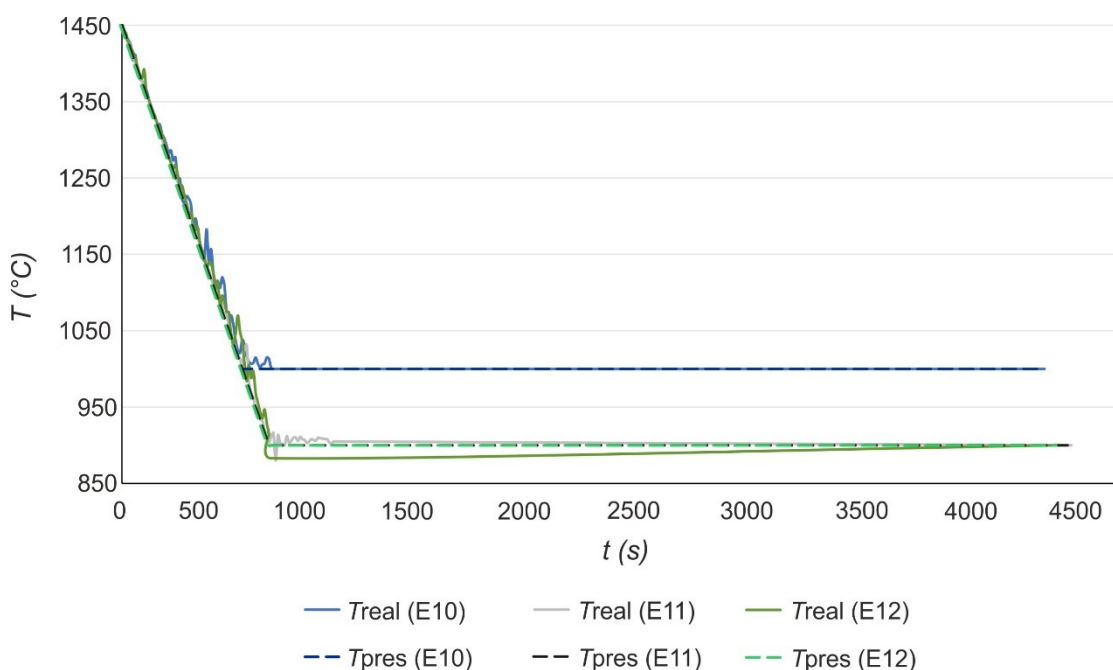
Při každém experimentu bylo odváženo určité množství diopsidového skla, který byl vložen na platinovou destičku a následně do pece, která byla přednastavená na teplotu 1000 °C. Po zapnutí programu teplota rychlostí 10 °C/min vystoupala na 1450 °C, kde byl vzorek taven a equilibrován po dobu 180 minut. Poté byla teplota snižována rychlostí 50 °C/min na cílovou teplotu daného experimentu, kde vzorek setrval po stanovenou dobu (Tab. 2). Následně byl vzorek zchlazen ponořením do vody nebo umístěním do prostředí o pokojové teplotě.

V průběhu prvních devíti experimentů (E1 – E9) bylo zjištěno, že pec nedokáže samovolně snižovat teplotu předepsanou rychlostí (50 °C/min) při přechodu na cílovou experimentální teplotu. Obr. 9 ukazuje, že reálný průběh teploty při experimentech s nízkým stupněm podchlazení (1350 °C a 1300 °C) byl relativně srovnatelný se snižováním teploty podle požadované hodnoty. Vysoké stupně podchlazení (1250 °C a 1000 °C) byly ale zatíženy značnou chybou. Oproti požadované hodnotě se teplota snižovala velmi pomalu a nebylo možné zjistit, v jaké fázi a za jaké teploty vzorek reálně vykrytalizoval.



Obr. 9. Porovnání vývoje teplot v peci při samovolném chladnutí (T_{real}) a požadovaných průběhů teplot (T_{pres}).

V experimentech E10 až E12 proto byla teplota v peci snižována pomocí manuální ventilace tak, aby co nejpřesněji odpovídala požadovanému průběhu ochlazování rychlostí 50 °C/min (Obr. 10).



Obr. 10. Porovnání reálného vývoje teplot (T_{real}) při ochlazování metodou ventilace s požadovanými hodnotami (T_{pres}).

Při experimentech E13 až E15 byl vzorek po počátečním tavení a equilibraci za teploty 1450 °C během několika sekund přenesen pomocí platinových kleští do pece LAC LE05/11, která byla přednastavena na požadovanou teplotu experimentu. Tento způsob snižování teploty eliminuje období, kdy se vzorek nachází v prostředí s proměnnou teplotou a zajišťuje, že celý krystalizační vývoj probíhá za požadované experimentální teploty a za konstantního podchlazení. Průběhy teplot, hmotností a časů jednotlivých experimentů jsou zaneseny v Tab. 2.

Tab. 2. Přehled provedených experimentů.

E	<i>m</i> [mg]	<i>T</i> _{target} [°C]	<i>T</i> _{final} [°C]	ΔT_{avg} [°C]	<i>t</i> _{tot} [h:min]	<i>t</i> _{target} [h:min]	Prostředí chladnutí	Chlazení v peci
E1	115	1350	1350	40.5	1:10	1:09	Voda	Přirozeně
E2	313	1350	1350	41	20:22	20:21	Vzduch	Přirozeně
E3	308	1350	1350	40.4	1:01	1:00	Vzduch	Přirozeně
E4	300	1350	1350	40.4	1:01	1:00	Voda	Přirozeně
E5	98/98/97/100	1350	1350	40.4	1:01	1:00	Vzduch	Přirozeně
E6	406	1300	1300	87.1	1:02	1:00	Vzduch	Přirozeně
E7	121/131	1300	1300	87.1	1:02	1:00	Vzduch	Přirozeně
E8	180	1250	1250	140.2	14:53	14:25	Vzduch	Přirozeně
E9	189	1000	1024	233.2	1:08	1:00	Vzduch	Přirozeně
E10	250	1000	1000	366.4	1:08	1:00	Vzduch	Ventilace
E11	203	900	1000	453.3	1:10	1:00	Vzduch	Ventilace
E12	273	900	1000	240.5	0:10	0	Vzduch	Ventilace
E13	299	900	900	491	0:15	0:15	Vzduch	Dvě pece
E14	262	900	900	491	3:00	3:00	Vzduch	Dvě pece
E15	249	900	900	491	19:34	19:34	Vzduch	Dvě pece

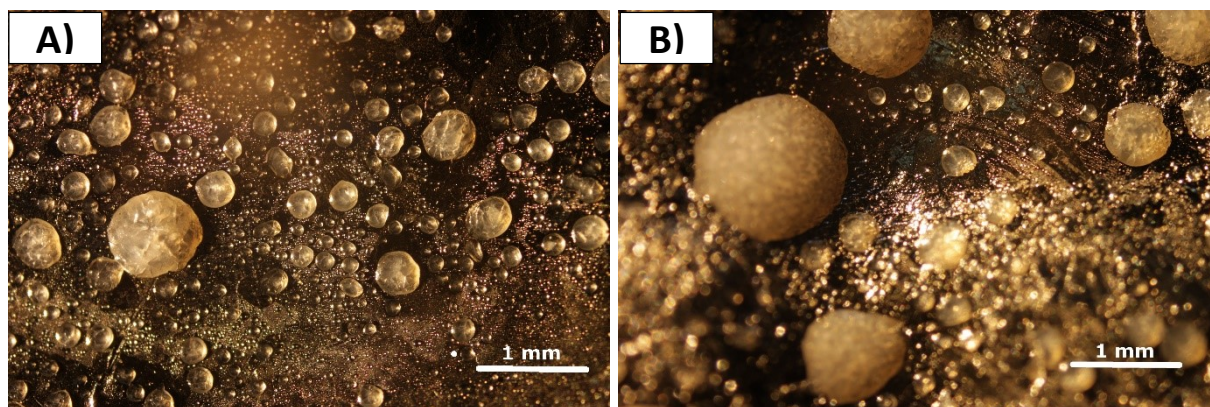
Použité symboly: *m* – hmotnost vzorku; *T*_{target} – požadovaná teplota experimentu; *T*_{final} – skutečná finální teplota na konci experimentu; ΔT_{avg} – průměrné podchlazení za dobu pod liquidem; *t*_{target} – doba setrvání na cílové teplotě; *t*_{tot} – celková doba pod liquidem; E – experiment. Lomítko odděluje hmotnosti více dílčích vzorků nesených na společné platinové destičce během jednoho experimentu.

3.4. Vytvoření nábrusů

Po ukončení experimentu a zchlazení vzorku bylo zjištěno, že výsledný experimentální produkt nelze snadno sejmout v celku z platinové destičky. Proto byla většina vzorků zkoumána jen v podobě fragmentů, které zbyly po mechanické preparaci. Fragmenty byly zality do dvousložkové epoxidové pryskyřice vytvořené smísením složek Epoxy Hardener (20-3442-016) a Epoxy Resin (20-3440-032) (EpoThin 2) v poměru 1:0,45. Tato směs tuhla více než den. Po utužení byly vzorky manuálně leštěny do podoby nábrusů podle následujícího postupu. Nejdříve byl vzorek broušen na požadovanou úroveň řezu pomocí brusného papíru o zrnitosti 500, poté na jemnějším papíru o zrnitosti 800 a nakonec byl vzorek broušen na papíru o zrnitosti 1200. Poslední fáze spočívala v leštění nábrusů v suspenzi vody a korundového brusného prášku o zrnitosti 3 μm a následně 1 μm . Takto vyleštěný povrch vzorků byl dostatečně hladký pro studium nábrusů v odraženém světle. Při analýze experimentů pod mikroskopem bylo zjištěno, že výsledné vzorky nebylo možno zaostřit kvůli jejich tloušťce. Proto všechny vzorky byly ztenčeny na dílenské brusce. Z experimentů E6, E14 a E15 byly dále vytvořeny petrografické výbrusy v brusárně Přírodovědecké fakulty. Nábrusy a výbrusy byly zkoumány na petrografickém mikroskopu Nikon Eclipse E600 a vyfoceny připojeným fotoaparátem Canon EOS 500D.

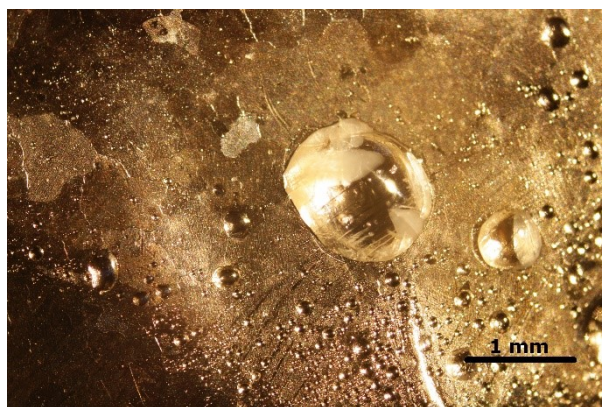
4. VÝSLEDKY

Pro vyhodnocení experimentů byla zvolena dvě kritéria. První kritériem je stupeň vykrystalizování a druhým velikost krystalů (Tab. 3). Míra vykrystalizování byla makroskopicky patrná. Krystalický produkt byl mléčně zabarvený a sklo čiré. Kromě studovaného vzorku se na platinové destičce během experimentů jako rezidua vytvořily velmi malé kapičky, které byly buď vykrystalizované, nebo sklovité (Obr. 11).



Obr. 11. Malé kapky na platinové destičce při experimentech A) E14; B) E15. Mikrofotografie v odraženém světle.

Částečně vykrystalizované kapičky umožňují pozorovat morfologii rostoucích zrn a ukazují na jejich euhedrání omezení (Obr. 12).



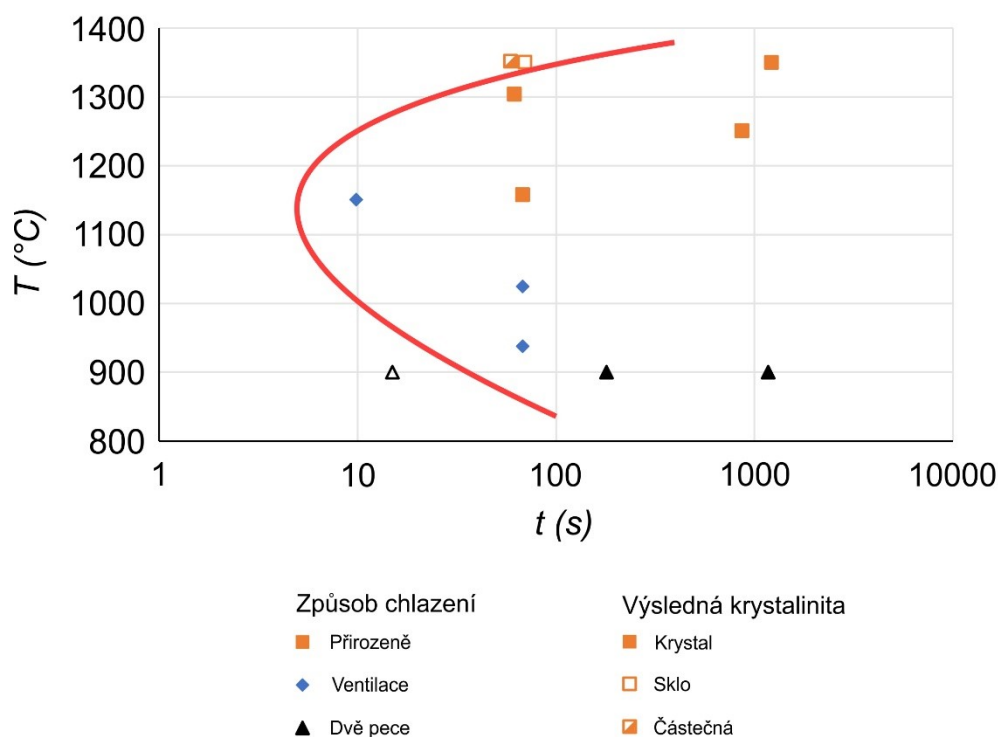
Obr. 12. Krystal s euhedráním omezením v experimentu E12. Mikrofotografie v odraženém světle.

Tab. 3. Výsledná krystalinita a zrnitost experimentálních vzorků.

Experiment	m [mg]	T_{final} [°C]	ΔT_{avg} [°C]	Krystalinita	Zrnitost
E1	115	1350	40.5	Sklo	Sklo
E2	313	1350	41	Krystal	Oligokrystal
E3	308	1350	40.4	Krystal	Oligokrystal
E4	300	1350	40.4	Částečně krystalické	Oligokrystal
E5	98/98/97/100	1350	40.4	Sklo	Sklo
E6	406	1300	87.1	Krystal	Oligokrystal
E7	121/131	1300	87.1	Krystal	Oligokrystal
E8	180	1250	140.2	Krystal	Oligokrystal
E9	189	1024	233.2	Krystal	Oligokrystal
E10	250	1000	366.4	Krystal	Oligokrystal
E11	203	1000	453.3	Krystal	Polykrystal
E12	273	1000	240.5	Krystal	Oligokrystal
E13	299	900	491	Sklo	Sklo
E14	262	900	491	Krystal	Polykrystal
E15	249	900	491	Krystal	Polykrystal

Použité symboly: m – hmotnost vzorku; T_{final} – skutečná finální teplota; ΔT_{avg} – průměrné podchlazení za dobu pod liquidem.

Výsledky ukazují, že při nižších stupních podchlazení je potřebný čas pro krystalizaci větší. S klesající teplotou se tento čas snižuje, až při teplotě přibližně 1150 °C dosáhne minimální hodnoty. Při dalším zvyšování podchlazení (snižování teploty) začne potřebný čas pro krystalizaci opět stoupat (Obr. 13.) Klesající tendence krystalizačního času v rozmezí teplot 1200 – 1392 °C se podobá trendu popsanému Tsuchiyamou (1983) pro různá složení v systému anortit-diopsid.

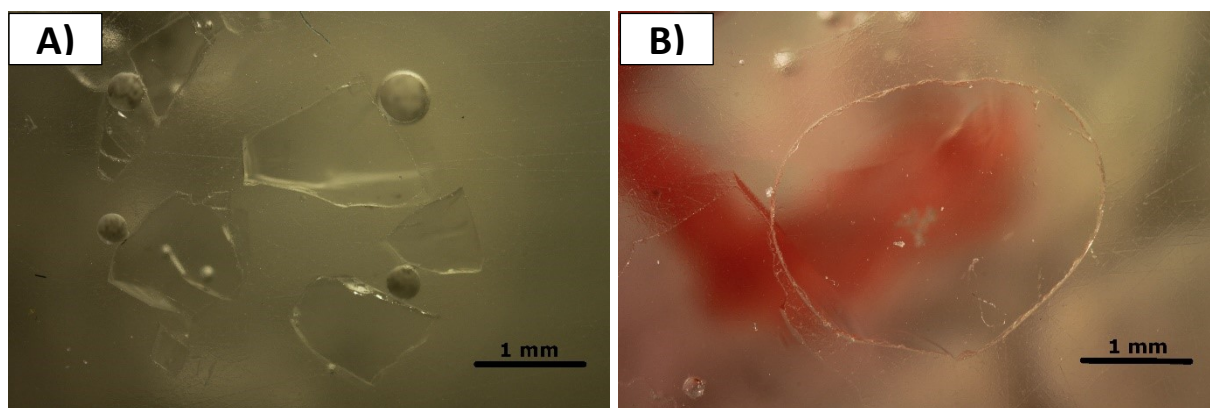


Obr. 13. Závislost času potřebného pro vykrytalizování vzorku, t , na teplotě, T . Jako teplotu uvažujeme průměrnou teplotu za dobu strávenou pod teplotou likvidu, jako čas uvažujeme čas strávený pod teplotou. Křivka odděluje dvě fáze, kdy na levé straně je kapka stále sklovitá a na pravé krystalická.

Dále se vzorky výrazně lišili velikostí krystalů a zrnitostí. Proto byly rozděleny na kategorie polykrystal a „oligokrystal“. Polykrystal (mnohokrystal) je jemnozrnný agregát s malými zrny. Oligokrystal („několika krystal“) má na rozdíl od polykrystalu zrna velká a je složen jen z několika málo krystalů.

4.1. Sklovité experimenty

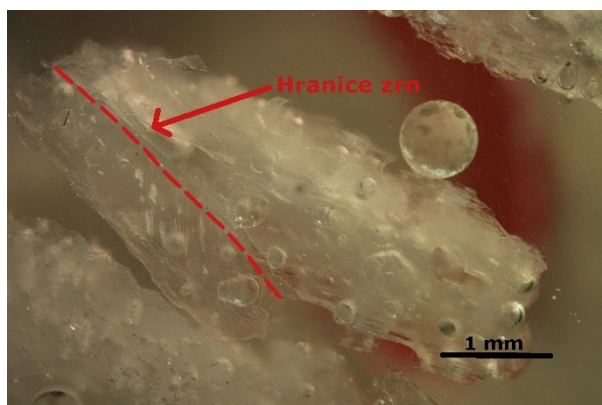
Ve sklovitých experimentech nebyly pozorovány náznaky krystalizace. Při nízkém stupni podchlazení ($T = 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$) byla potřebná doba pro krystalizaci více než 100 minut. Při vysokém stupni podchlazení ($T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) bylo situace obdobná. Nejkratší doba pro krystalizaci byla potřebná při středních hodnotách podchlazení. Do této skupiny patří experimenty E1, E5 a E13.



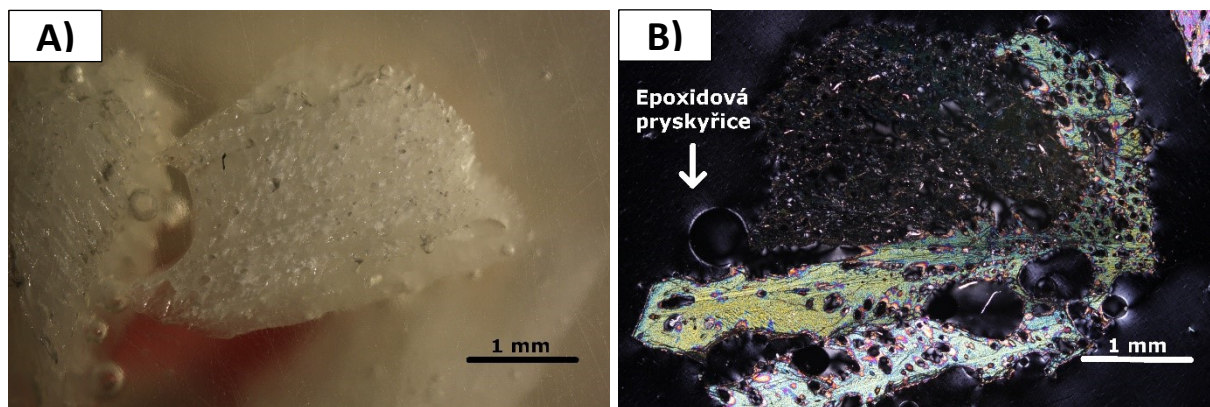
Obr. 14. Příklady mikrofotografií nábrusů sklovitých experimentů v odraženém světle. A) E1; B) E5.

4.2. Oligokrystalické experimenty

Oligokrystaly byly pozorovány u většiny experimentů (E2, E3, E4, E6, E7, E8, E9, E10 a E12). Vyznačovaly se malým počtem relativně velkých krystalů (řádově několik milimetrů), kdy dílčí fragmenty byly tvořeny zpravidla fragmentem jednoho, výjimečně několika krystalů. K rozlámání kapky při preparaci z platinové destičky docházelo nejspíše přednostně po hranicích zrn. Náznaky štěpnosti a uspořádání bublin v nábrusech umožňuje rozlišit jednotlivá zrna a jejich případné hranice (Obr. 15). Oligokrystalické experimenty byly dále využity k odhadu rychlostí nukleace a růstu zrn (část 4.4).



Obr. 15. Viditelná přímá hranice zrn v mikrofotografii nábrusu experimentu E3 v odraženém světle.



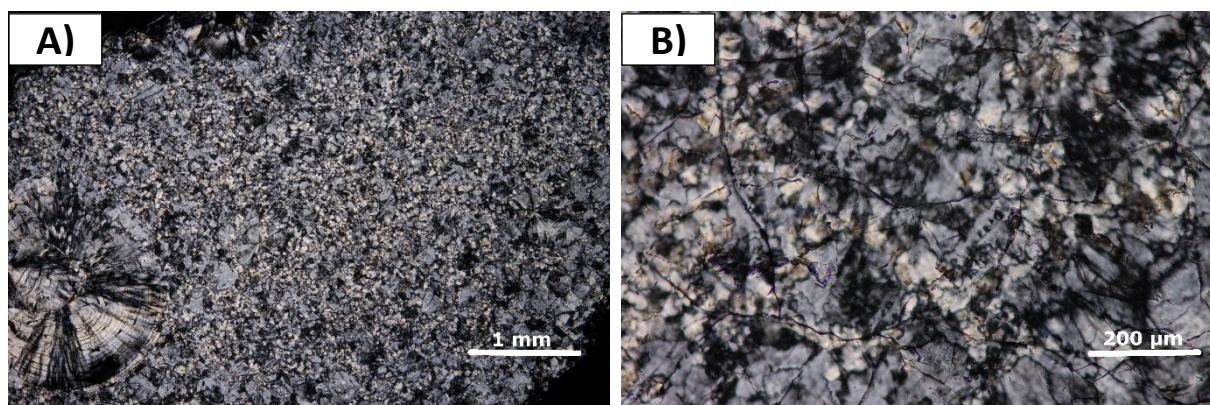
Obr. 16. A) mikrofotografie nábrusu experimentálního produktu E6 v odraženém světle; B) mikrofotografie výbrusu E6 ve zkřížených nikolech.

Vznik oligokrystalických experimentálních produktů nastává při teplotách $T = 1000 - 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (podchlazení $41 - 392\text{ }^{\circ}\text{C}$). V každém experimentu zbylo po vykrytalizování velké množství bublin. Je pravděpodobné, že jde o plyny původně rozpuštěné v tavenině, která jimi v průběhu krystalizace byla přesycena.

4.3. Polykrystalické experimenty

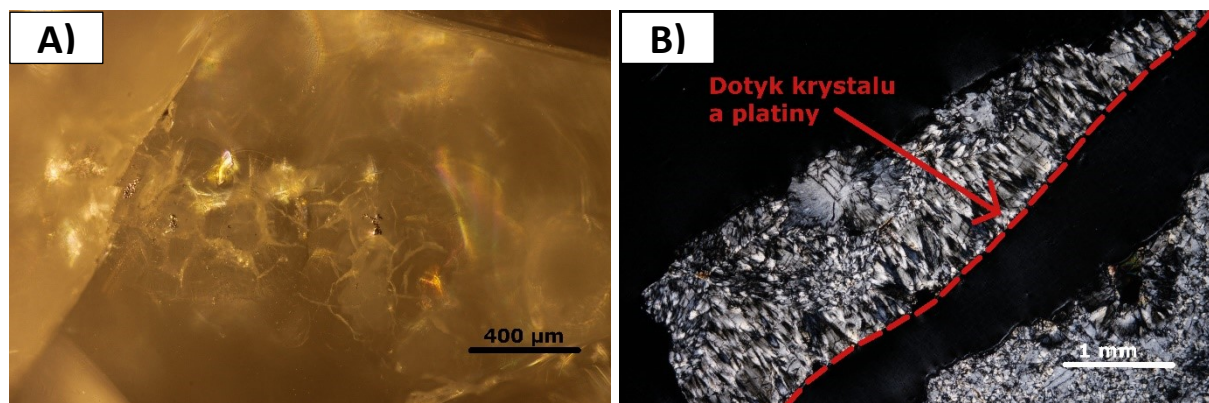
Polykrystalické experimenty vznikaly zpravidla za vysokých podchlazení. Vyznačují se velkým počtem drobných zrn. Vzorek E15 vykrytalizoval jako polykrystalický agregát, který se velmi podobá jemnozrnným magmatickým horninám. Kromě tohoto vzorku můžeme označit experimenty E14 a E11 za polykrystaly. Průměrná velikost zrn v experimentu E15 je $33\text{ }\mu\text{m}$.

Tyto experimenty se vyznačují velmi vysokým podchlazením ($T = 900 - 937\text{ }^{\circ}\text{C}$) a vyšším časem krystalizace (hodina až 19 hodin).



Obr. 17. Mikrofotografie výbrusu E15 ve zkřížených nikolech. Řez rovnoběžně s platinovou podložkou. A) celkový pohled; B) přiblížení na zrna.

V polykrystalických experimentech byla pozorována heterogenní nukleace. V experimentu E14 docházelo k heterogenní nukleaci na povrchu kovových nečistot (Obr. 18). Ve vzorku E15 byla pozorována intenzivní heterogenní nukleace doprovázená jednosměrným růstem na kontaktu s platinovou destičkou. Je to jediný vzorek, který se podařilo preparovat vcelku.



Obr. 18. A) Heterogenní nukleace na nečistotách na povrchu kapky diopsidového skla v experimentu E14. Mikrofotografie neopracovaného povrchu kapky v odraženém světle; B) Mikrofotografie výbrus E15 ve zkřížených nikolech. Řez kolmo na platinovou podložku.

4.4. Odhad rychlostí nukleace a růstu krystalů

Odhad rychlostí nukleace a růstu byl komplikován faktem, že při preparaci vzorků obvykle došlo k jejich rozpadu na fragmenty a nebylo možné získat větší objem vzorku v celku. Z tohoto důvodu byly při odhadu rychlostí nukleace a růstu krystalů využity dva přibližné extrémní scénáře. Nejprve jsme předpokládali, že je celá experimentální kapka tvořena jedním krystalem. Tento předpoklad vede k maximálním odhadům pro rychlost růstu a k minimálním pro rychlost nukleace. Následně jsme předpokládali, že každý úlomek je tvořen jedním krystalem. Tato možnost vede k minimálním odhadům pro rychlost růstu a k maximálním odhadům pro rychlost nukleace. Studium nábrusů a výbrusů oligokrystalických experimentálních vzorků ukazuje, že hranice zrn nejsou v dílčích fragmentech příliš časté a podporuje druhou možnost vyhodnocování. Tato metoda vyhodnocování nebyla použita pro sklovité experimenty a ani pro polykrystalické experimenty. V polykrystalických vzorcích je každý úlomek utvořen z mnoha zrn.

Za předpokladu, že kapka je tvořena jen jedním krystalem je minimální rychlost nukleace, I_{\min} :

$$I_{\min} = \frac{1}{V\tau} ; \quad V = \frac{m}{\rho}, \quad (4)$$

kde V je objem kapky, τ je celkový čas krystalizace, m je hmotnost vzorku a ρ je hustota taveniny za teploty experimentu. Z důvodu zanedbatelnosti variability ve zkoumaném teplotním rozmezí považujeme hustotu taveniny za konstantní, $\rho_0 = 2,63 \text{ g/cm}^3$ (Taniguchi, 1989).

Za předpokladu, že každý úlomek je jeden krystal se omezíme na objem pouze tří největších fragmentů, kdy o každém předpokládáme, že obsahuje právě jedno nukleo. Poté je maximální rychlost nukleace, I_{\max} :

$$I_{\max} = \frac{3}{V_{ek}^1 + V_{ek}^2 + V_{ek}^3} \frac{1}{\tau}. \quad (5)$$

$$V_{ek}^i = \frac{4}{3}\pi R_{ek}^3; \quad R_{ek}^i = \frac{1}{4}(a + b), \quad (6)$$

kde V_{ek}^i je objem i -tého z trojice fragmentů, τ celkový čas krystalizace, R_{ek}^i je vypočtená hodnota poloměru i -tého fragmentu určená z délky, a , a šířky, b , fragmentu.

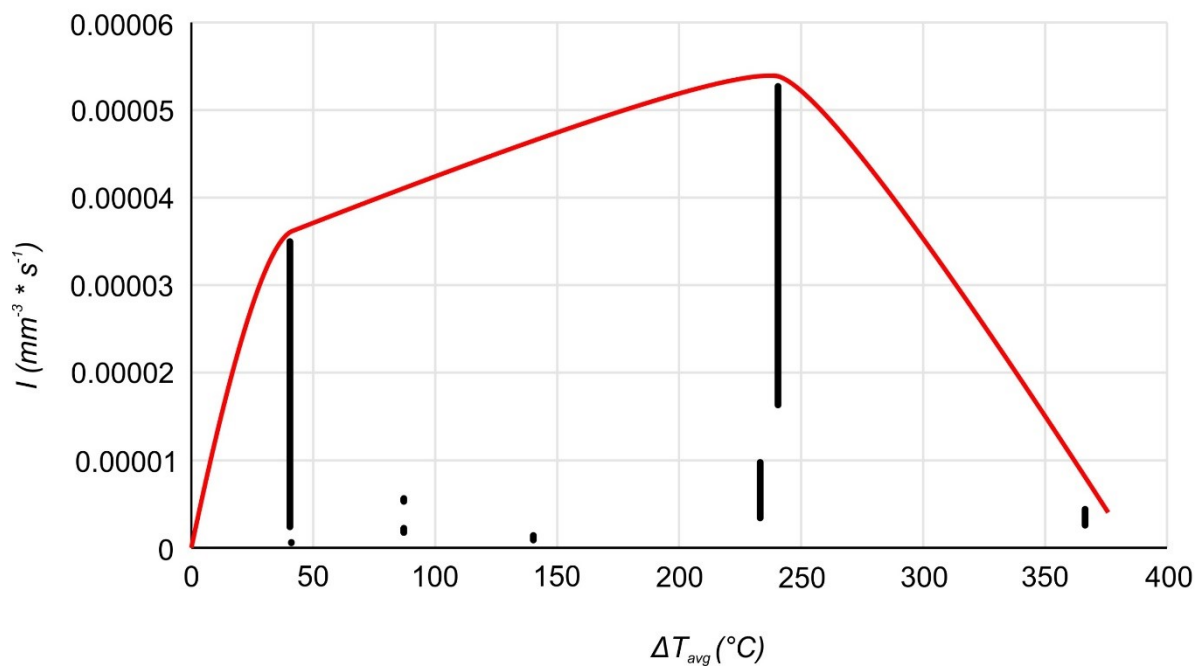
Po výpočtech dat naměřených z experimentů jsme dostali výslednou minimální a maximální rychlost nukleace (Tab. 4).

Tab. 4. Výsledná minimální a maximální rychlost nukleace.

Experiment	Čas [s]	ΔT_{avg} [°C]	I_{\min} [mm ³ s ⁻¹]	I_{\max} [mm ³ s ⁻¹]
E2	73310	41	1.1462E-07	1.6E-07
E3	3650	40.4	2.3392E-06	5.95E-06
E4	3650	40.4	2.4016E-06	3.5E-05
E6	3710	87.1	1.7459E-06	2.24E-06
E7	3710	87.1	5.6344E-06	5.3E-06
E8	52070	140.2	2.806E-07	7.94E-07
E9	4070	233.2	3.4187E-06	9.75E-06
E10	4070	366.4	2.5845E-06	4.4E-06
E12	590	240.5	1.6317E-05	5.27E-05

Použité symboly: ΔT_{avg} – průměrné podchlazení za dobu pod liquidem, I_{\min} – minimální rychlost nukleace, I_{\max} – maximální rychlost nukleace.

Po zadání minimálních a maximálních hodnot rychlosti nukleace do grafu (Obr. 19), se křivka rychlosti nukleace velmi podobá křivce v Obr. 2.



Obr. 19. Porovnání minimální a maximální rychlosti nukleace. Křivka ukazuje kvalitativní trend rychlosti.

Za předpokladu, že celá kapka je tvořena jedním krystalem, platí pro maximální rychlost růstu krystalů, Y_{max} :

$$Y_{max} = \frac{1}{2} \frac{D}{\tau}; \quad m = k\rho D^3, \quad (7)$$

kde D je průměr kapky vypočtený ze závislosti průměru kapky na hmotnosti (Příloha 2) a τ je celkový čas krystalizace.

Minimální rychlost růstu krystalů nastane za předpokladu, že největší úlomek je tvořen jedním krystalem. Poté bude Y_{min} :

$$Y_{min} = \frac{1}{2} \frac{L}{\tau}, \quad (8)$$

kde L je délka největšího fragmentu změřená z fotografie nábrusu a τ je celkový čas krystalizace.

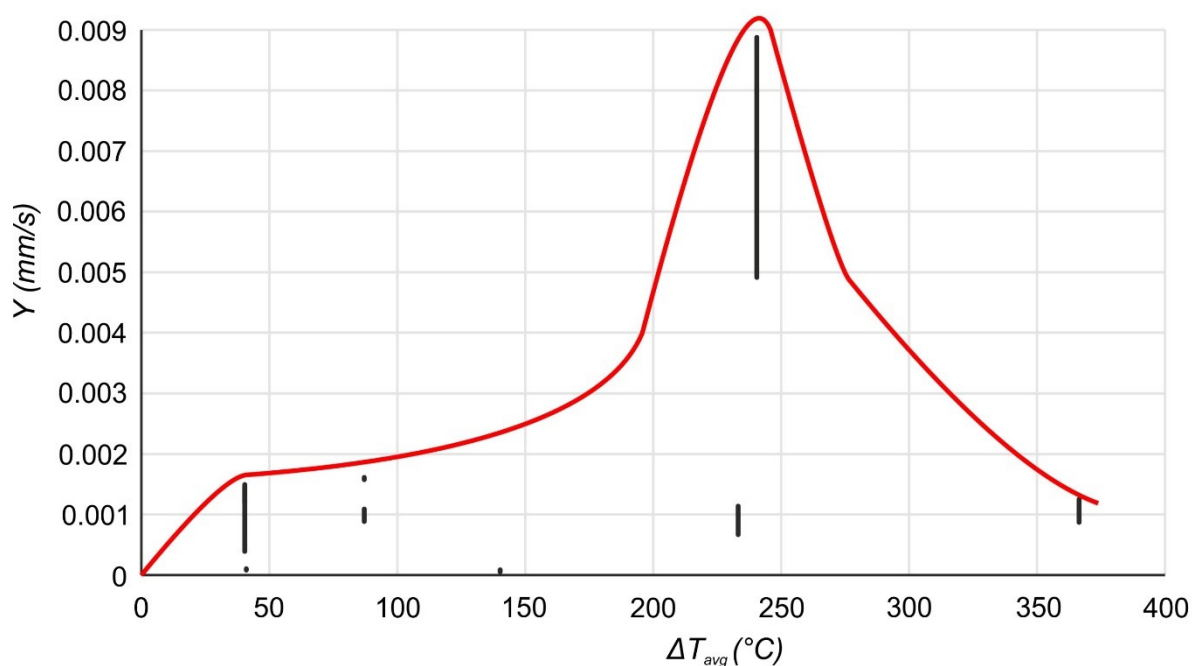
Shrnutí vypočtených dat minimální a maximální rychlosti růstu krystalů v Tab. 5.

Tab. 5. Minimální a maximální hodnoty rychlosti růstu krystalů.

Experimenty	Čas [s]	ΔT_{avg} [°C]	Y_{min} [mm/s]	Y_{max} [mm/s]
E2	73310	41	5.35E-05	7.4829E-05
E3	3650	40.4	0.001202	0.00149473
E4	3650	40.4	0.000421	0.00148168
E6	3710	87.1	0.001576	0.00161241
E7	3710	87.1	0.000885	0.00109148
E8	52070	140.2	5.43E-05	8.761E-05
E9	4070	233.2	0.000669	0.00113912
E10	4070	366.4	0.000871	0.00125044
E12	590	240.5	0.004914	0.00887759

Použité symboly: ΔT_{avg} – podchlazení, průměrné za dobu pod liquidem, Y_{min} – minimální rychlost růstu krystalů, Y_{max} – maximální rychlost růstu krystalů.

Porovnání minimální a maximální rychlosti růstu krystalů v grafu a proložení těchto dat křivkou (Obr. 20) vznikla podobná křivka rychlosti růstu jako v Obr. 2.



Obr. 20. Porovnání minimální a maximální rychlosti nukleace. Křivka ukazuje trend rychlosti.

4.5. Výpočet rychlosti nukleace metodou více kapek

Při provádění experimentů bylo pozorováno na platinové destičce velké množství velmi malých kapek. Mnoho z nich bylo sklovitých, ale také vykrystalizovaných. Tato skutečnost intuitivně vypovídá informace o rychlosti nukleace. V této části bude odvozena statistická metoda umožňující kvantitativní výpočet rychlosti nukleace na základě velikostí a stavů kapek.

4.5.1. Souvislost rychlosti nukleace s pravděpodobností vykrystalizování kapky

Uvažujme kapku taveniny, která je součástí velkého objemu taveniny V , který je mnohem větší než objem kapky V_0 . Předpokládejme, že se v objemu taveniny vyskytne právě jedno nukleo. Pravděpodobnost, že kapka vykrystalizuje z tohoto jednoho nuklea, tj. pravděpodobnost, že se toto nukleo nachází právě uvnitř kapky, lze zapsat jako podíl objemu kapky a celkového objemu taveniny. Pokud se nukleo nachází v tavenině, ale zároveň mimo kapku, tak kapka zůstane sklovitá a platí, že pravděpodobnost je definovaná jako rozdíl objemu kapky a objemu taveniny dělená objemem taveniny. Při postupném vzniku n nukleí lze pravděpodobnost, že všechna leží mimo kapku a ta zůstane sklovitá zapsat jako:

$$P_0(V_0) = \left(\frac{V - V_0}{V} \right)^n. \quad (9)$$

Pokud známe celkový čas experimentu, Δt , a rychlost nukleace, I , lze za n dosadit vztah: $n = I \times V \times \Delta t$. Po dosazení a vyjádření z rovnice je možné vypočítat limitu pro V jdoucí do nekonečna a určit rychlost nukleace jako:

$$I = - \frac{\ln P_0(V_0)}{\Delta t V_0}, \quad (10)$$

kde I je rychlost nukleace, Δt celkový čas krystalizace a $P_0(V_0)$ je pravděpodobnost nevykrystalizování kapky o objemu V_0 .

Podle rovnice (10) lze vypočítat rychlost nukleace z pravděpodobnosti toho, že kapka zůstane po experimentálním čase Δt sklovitá.

4.5.2. Určení pravděpodobnosti vykrystalizování kapky

Určení pravděpodobnosti, kdy je kapka o zvoleném referenčním objemu V_0 sklovitá či krystalická, by bylo poměrně jednoduché, kdyby všechny kapky byly stejně velké (měly stejný objem). V tom případě by stačilo spočítat poměr počtu krystalických a sklovitých kapek. Ve skutečnosti je situace komplikovanější, protože každá kapka má svůj specifický průměr a objem. Za účelem výpočtu pravděpodobnosti nevykrystalizování kapky o objemu V_0 , $P_0(V_0)$, z experimentálních dat byl vyvinut následující statistický postup.

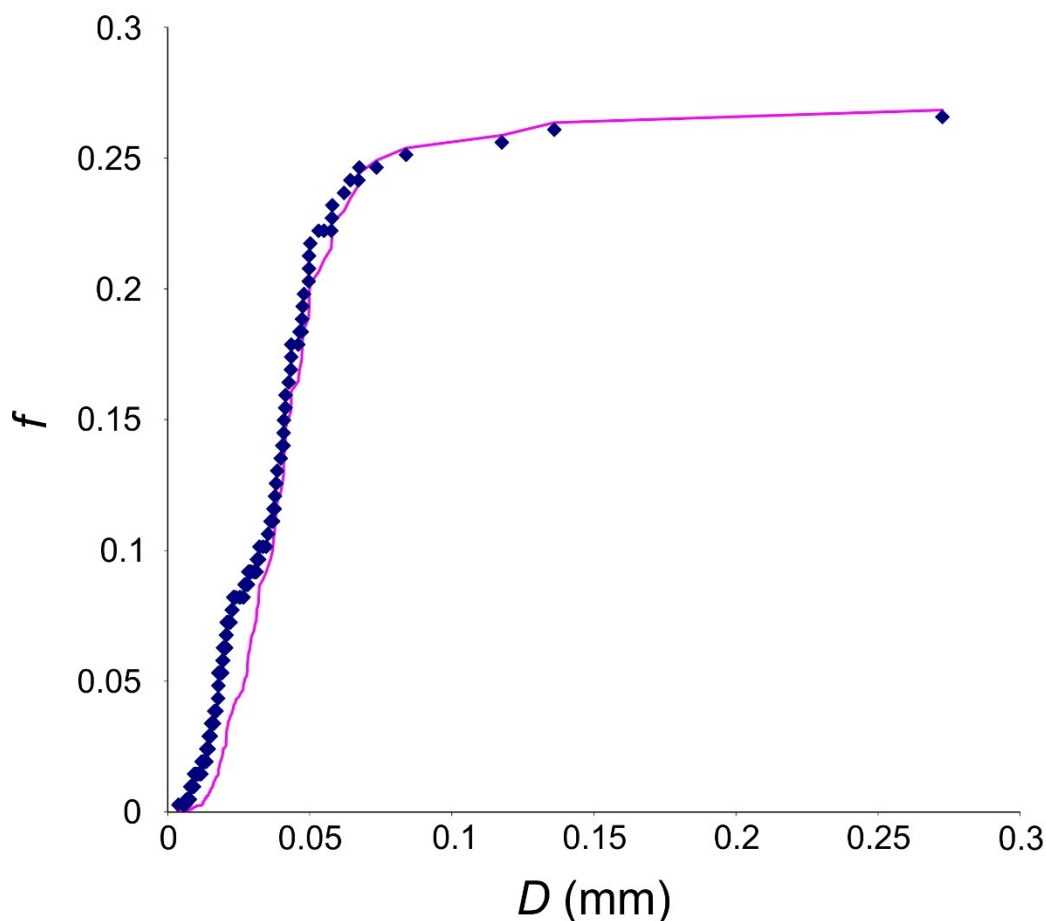
Nejprve byla vypočtena kumulativní pravděpodobnost vykrystalizování kapky $f_{zmer}(D)$, která v závislosti na průměru kapky, D , udává zlomek kapek menších než D , které jsou vykrystalizované. Následně byl zvolen libovolný referenční objem kapky, V_0 , a pravděpodobnost jejího nevykrystalizování $P_0(V_0)$. Dále bylo vygenerováno 50 virtuálních populací kapek, kde velikosti kapek byly převzaty ze změřené populace a jejich krystalinity byly určeny náhodně, ale tak, aby pravděpodobnostně respektovaly hodnotu $P_0(V_0)$. Následně byla ze všech virtuálních populací vypočtena jejich průměrná kumulativní pravděpodobnost vykrystalizování, $f_{virt}(D)$. Ta byla metodou nejmenších čtverců pomocí změn v hodnotě $P_0(V_0)$ a přepočtů krystalinit virtuálních populací fitována na změřenou funkci $f_{zmer}(D)$.

Při výpočtu krystalinit v populaci kapek o různých velikostech bylo vycházeno z pravděpodobnosti $P_0(V_0)$. Pravděpodobnost nevykrystalizování pro kapku o libovolném objemu, $P_0(V)$, byla určena podle vztahu:

$$P_0(V) = P_0(V_0)^{\frac{V}{V_0}}. \quad (11)$$

4.5.1. Testovací výpočet rychlosti nukleace z experimentálních dat

Pro testování metody byl vybrán experiment E14 provedený za teploty 900 °C (podchlazení 491 °C) a trvající 3 hodiny. Na platinové destičce tohoto vzorku bylo pozorováno velké množství velmi malých kapek, jak sklovitých, tak krystalických. Pro výpočet bylo zapotřebí manuálního měření průměru kapek. Pro potřeby metody bylo změřeno 207 kapiček různé velikosti a zjištěny jejich krystalinity z fotografie. Hodnoty změřené manuálně jsou zaneseny v Příloze 3. Následně byla vypočtena kumulativní pravděpodobnost vykrytalizování, $f_{\text{zmer}}(D)$ (Obr. 21). Nejlepší shody s virtuální populací kapek bylo dosaženo při pravděpodobnosti nevykrytalizování kapky s hodnotou 0,98 a referenčním objemem kapky 0.0000001 mm³ (Obr. 21). Výsledná rychlost nukleace vypočtená podle rovnice (10) je při podchlazení 491 °C rovna 18,7 mm⁻³s⁻¹. Vypočtená hodnota rychlosti přitom nezávisí na volbě referenčního objemu kapky. Při změně referenčního objemu dochází ke změně pravděpodobnosti nevykrytalizování tohoto referenčního objemu a obě změny se vzájemně kompenzují v rovnici 10.



Obr. 21 Závislost kumulativní pravděpodobnosti vykrytalizování kapky, f , na jejím průměru, D . Body představují měření získaná ze vzorku E14, plná čára je nejlepší fit vypočtený jako průměr 50 virtuálních populací kapek.

5. DISKUZE

5.1. Metodika kinetických krystalizačních experimentů a jejich vyhodnocení

Základním problematickým bodem prováděných krystalizačních experimentů se ukázalo být udržení konstantních podmínek během krystalizace. Pec neefektivně snižovala samovolně teplotu, a proto bylo důležité vytvořit novou metodu. Manuální ventilací pece jsme dosáhli požadovaného snižování teploty, nicméně tato metoda není vhodná z několika důvodů. Jedním z nich je důležitost dodržování stejných laboratorních podmínek při experimentech. Navíc, při experimentech za velmi vysokého podchlazení (až 500 °C) docházelo ke krystalizaci již během intervalu řízeného snižování teploty a nikoliv až na cílové teplotě experimentu. Další nevýhodou je rychlé opotřebení dveřní výstelky při rychlém ochlazení. Také nemůže zaručit plnohodnotné bezpečnostní podmínky. Proto byla zavedena metoda dvou pecí, při níž dochází k vyjmutí vzorku z teploty 1450 °C a umístění rovnou do nižší teploty 900 – 1000 °C (dle experimentu). Tato metoda odstraňuje výše zmíněné nevýhody a během přenosu vzorku nedochází k žádné krystalizaci.

Velmi problematické bylo také získání vzorku. Po schlazení na vzduchu byl výsledný materiál (krystal či sklo) křehký a pevně spojený s platinovou destičkou tak, že nebylo možné ve většině případů získat vzorek v celku. Pro zkoumání rychlostí nukleace a růstu krystalů bylo potřeba získat celistvý vzorek obsahující co největší počet zrn. V řadě experimentů jsme také pozorovali silnou heterogenní nukleaci, ať již na podložní platinové destičce (E12, E14, E15, Obr. 11) nebo na kovových nečistotách (E18, Obr. 14). Řešení obou těchto problémů se lze přiblížit minimalizací plochy kontaktu s platinovou podložkou. Pro co nejmenší kontakt s platinou je možno použít metodu platinového oka (Tsuchiyama, 1983), kdy je tavenina zavěšena jako viskózní kapka na tenkém platinovém drátě. Naše laboratoř plánuje použít v budoucnu i tuto metodu.

Z důvodu necelistvosti vzorků nebylo možné z výbrusů a nábrusů plnohodnotně vyhodnotit rychlosti nukleace a růstu krystalů. Museli jsme proto použít statistické metody pro částečný odhad rychlostí obou veličin. Jediný celistvý vzorek se ukázal být vzorek E15, který ale byl velmi jemnozrný a hranice mezi jednotlivými zrny byly i pod mikroskopem špatně rozlišitelné.

5.2. Kinetika nukleace a růstu diopsidu

V širokém rozsahu podchlazení (od 40 °C do 450 °C) trvá krystalizace diopsidu 10 až 100 minut. Získaná data naznačují, že ve středních podchlazeních se nachází kritická hranice teploty, která má nejkratší dobu krystalizace (<10 min) a od níž se do obou směrů (vyšší i nižší podchlazení) rychlost krystalizace snižuje (Obr. 13). Toto pozorování je v shodě se závěry Tsuchiyamoy (1983), který v příbuzném systému anortit-diopsid a při nižších hodnotách podchlazení pozoroval klesající tendenci krystalizačního času s rostoucím podchlazením. Jeho experimenty však nedosahovaly do oblasti vysokých podchlazení, kde by bylo možné očekávat obrácení trendu pozorované v našich experimentech. Provedené experimenty dále ukazují na zjemňování zrnitosti výsledných experimentálních produktů s rostoucím podchlazením (klesající teplotou), kdy velikosti zrn v málo podchlazených vzorcích ($\Delta T = 41$ °C, např. E3, E4, E5) jsou v řádu milimetrů až centimetru, zatímco u nejvíce podchlazených experimentů (např. E15) jsou v řádu 0,03 mm. Toto pozorování je v shodě s obecně přijímanými závěry (např. Marsh, 1998).

Kvalitativní odhad rychlosti nukleace a růstu ukazuje na maxima obou rychlostí při podchlazení přibližně 240 °C (rychlost nukleace $5.26938\text{E-}05 \text{ mm}^{-3}\text{s}^{-1}$ a rychlost růstu 0.00887759 mm/s). V obou případech se ale jedná o minimální odhady rychlostí z hlediska doby trvání krystalizace, protože známe jen celkové trvání experimentu, ale neznáme přesný čas, kdy vzorek vykrystalizoval. Odhadnutá maximální rychlost růstu je podle Reinsche et al., (2008), závislá na vlhkosti vzduchu a pohybuje se mezi $0,2 - 0,6 \text{ }\mu\text{m/min}$. Podchlazení, při kterém nastávají maxima obou rychlostí (240 °C), dobře koresponduje s podchlazením, kdy nastává nejrychlejší krystalizace (Obr. 13, 19, 20 – Tt graf, odhadnuté I, odhadnuté Y). Přesné potvrzení této hypotézy ale vyžaduje více dat s podrobněji vzorkovaným a vhodně rozmístěným časovým krokem.

Kvantitativní výpočet rychlosti nukleace metodou více kapek pro E14 poskytuje hodnotu $18,7 \text{ mm}^{-3}\text{s}^{-1}$ při podchlazení 491 °C. To je pro srovnání s prací Tsuchiyamy (1983) o řádu větší hodnota, ale jeho výzkum byl zaměřený na jiné složení komplexnější anortit-diopsidový systém při výrazně menším podchlazení ($\Delta T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Tento rozdíl tak může indikovat citlivost rychlosti nukleace na složení experimentálního systému, ale také silnou závislost na podchlazení, která je obecně přijímána (např. Lasaga, 1998).

5.3. Krystalizační procesy diopsidu

Provedené experimenty umožňují, kromě studia homogenní nukleace a růstu krystalu, posoudit roli dalších krystalizačních procesů. Při zkoumání experimentálních produktů byla u jednoho experimentu pozorována heterogenní nukleace z nečistoty ve výchozím materiálu (Obr. 18). Dále bylo zjištěno, že na kontaktní ploštině a vzorku se také vytváří krystaly heterogenní nukleací a pokračují v růstu paprskovitě směrem od kontaktu s platinou (Obr. 18). Budoucí experimenty určující kvantitativně rychlost nukleace by měly být navrženy tak, aby dokázaly minimalizovat, případně interpretačně separovat, roli obou nukleačních mechanismů na výslednou celkovou rychlost nukleace

V částečně vykrystalizovaných vzorcích byl pozorován kontakt krystalů a taveniny (resp. skla). Tvar těchto kontaktů (Obr. 12) svědčí o euhedrálním růstu krystalů v podobě krystalograficky omezených morfologií i při vysokých stupních podchlazení a ukazuje na absenci např. dendritického růstu. Při vzniku kontaktu dvojice krystalů v průběhu růstu dochází ke vzniku hranice zrna. Hranic zrn pozorované v experimentálních produktech jsou přímé (Obr. 15), což svědčí o konstantním poměru rychlostí růstu sousedních krystalů v čase. Kdyby se poměr rychlostí růstu v čase měnil, docházelo by ke zakřívování hranice směrem od rychleji rostoucího zrna. Pozorování přímých hranic zrn tak svědčí o konstantní rychlosti růstu s velikostí zrna a v širokém rozsahu podchlazení tak v jednosložkovém systému vylučují velikostně-závislý (*size-dependent*) růstový model (např. Eberl et. al., 2002).

6. ZÁVĚR

Nukleace a růst krystalů představují hlavní procesy krystalizace v magmatech, o jejichž rychlostech a mechanismech je velmi málo známo. Cílem této práce bylo provést pilotní sadu experimentů (15 vzorků) sledujících krystalizaci diopsidu za atmosférického tlaku. Experimentální vzorky byly studovány v odraženém světle z nábrusů a následně některé vybrané experimenty pod polarizačním mikroskopem. Práce poskytla metodické i věcné výsledky ohledně kinetiky krystalizace diopsidu.

Z hlediska metodiky krystalizačních experimentů práce ukázala, že je problematická preparace vzorku z platinové destičky. Tento problém bude vyřešen metodou platinového oka. Jako další problém se jeví kvantifikace výsledků. K vyhodnocení je potřeba větší plocha v celku (alespoň v řádu jednoho centimetru). I tento problém bude vyřešen v budoucí experimentální práci platinovým okem. Problémy při vyhodnocení výsledků lze částečně obejít vhodným použitím statistických metod. K tomu posloužila metoda více kapek. Ale je zároveň potřeba podrobné časové vzorkování (tzn. více experimentů za stejné teploty). Dále byla zpozorována heterogenní nukleace, která je ovlivněná dotykem experimentu a platiny. Proto je potřeba zamezit kontaktu na větších plochách.

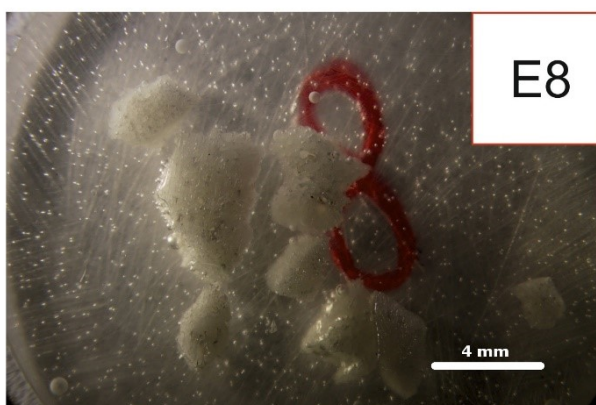
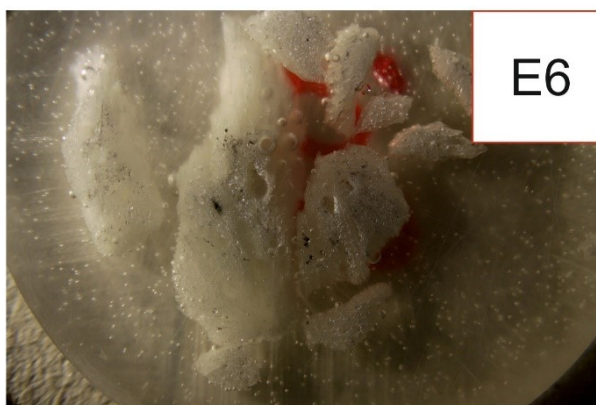
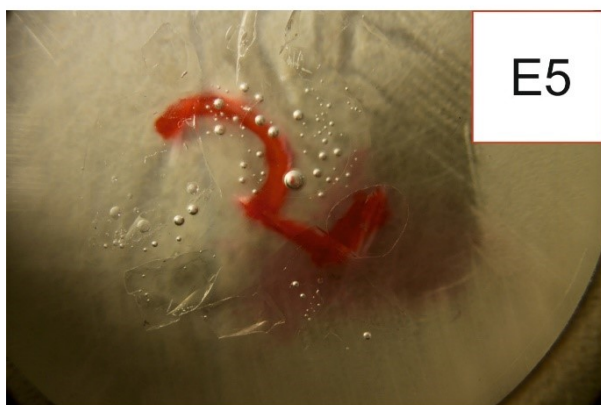
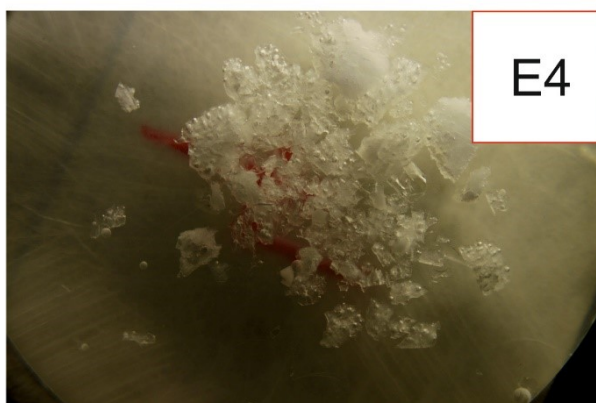
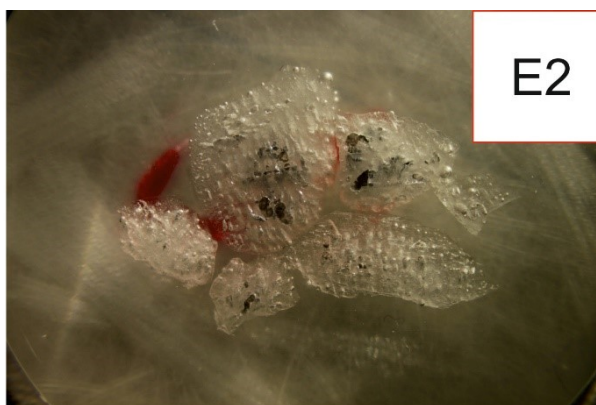
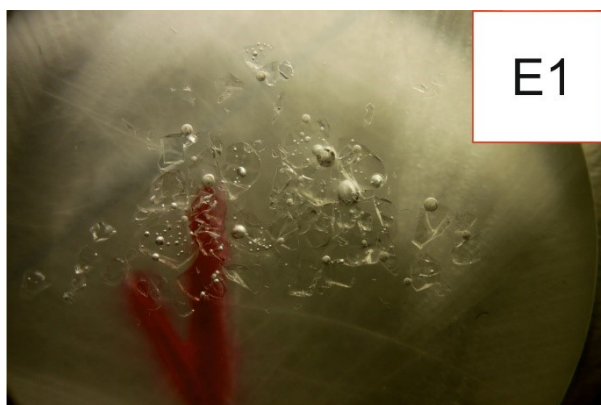
Práce dále poskytla kvantitativní odhady rychlostí nukleace a růstu v diopsidové tavenině, která představuje základní komponentu bazaltových magmat. Vypočtené odhady rychlosti nukleace i růstu krystalů se mění s podchlazením. Maximálních hodnot dosahuje za podchlazení asi 240 °C pod teplotu liquidu. Za podobného podchlazení je také krystalizace nejrychlejší (< 11 minut). Kvantitativní určení rychlosti nukleace za $\Delta T = 491$ °C poskytuje rychlost $18,7 \text{ mm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Tato hodnota je vyšší než odhady poskytující dolní mez, a to ukazuje na nutnost provádění pečlivě načasované série experimentů.

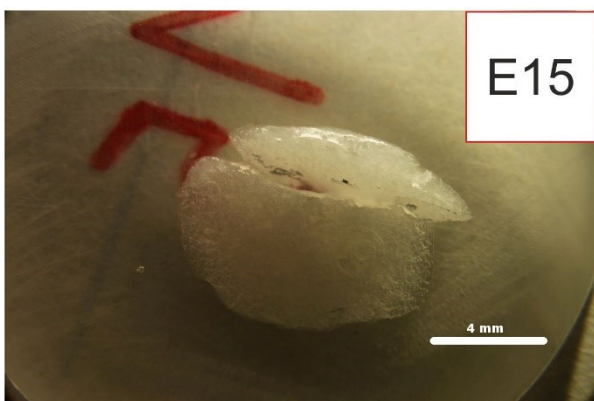
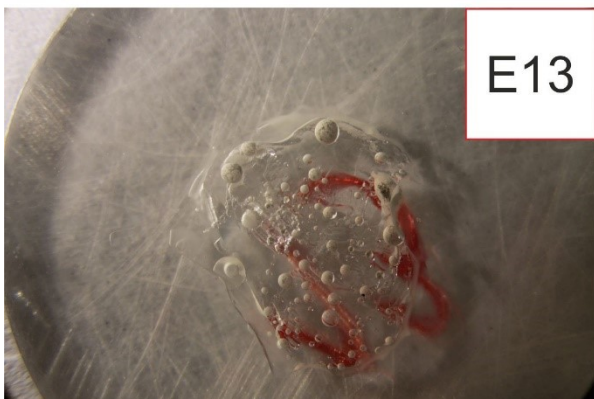
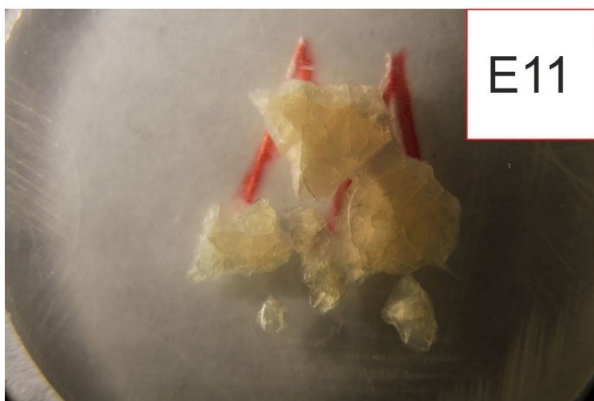
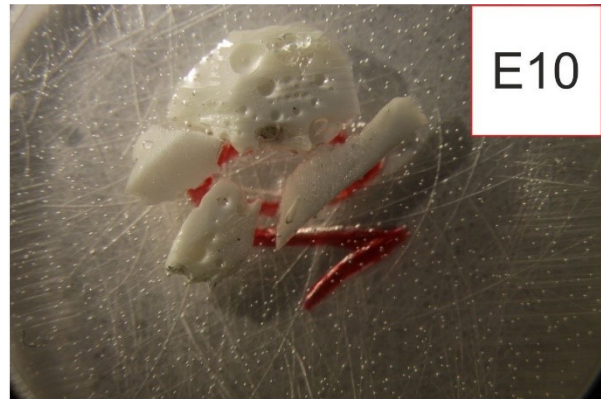
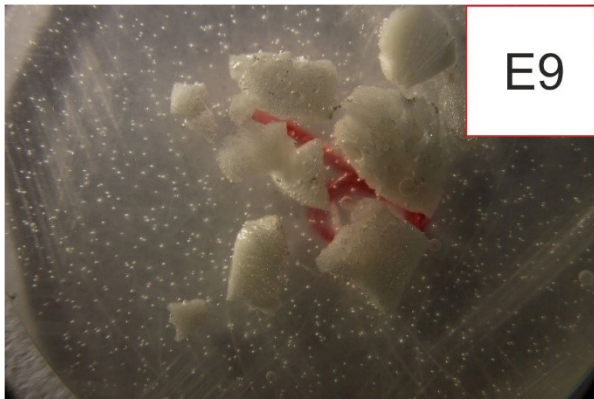
V polarizačním mikroskopu byly pozorovány přímé hranice sousedních zrn. To ukazuje, že poměr rychlosti růstu sousedních zrn se v čase neměnil. Rychlost růstu tudíž nezávisela na velikosti zrn a pozorování tak umožňuje vyloučit velikostně závislý růstový model (*size-dependent growth*, např. Eberl et al., 2002).

7. POUŽITÁ LITERATURA

- Bragard, J., Karma, A., Lee, Y.H., 2002. Linking Phase-Field and Atomistic Simulations to Model Dendritic Solidification in Highly Undercooled Melts. *INTERFACE Sci.* 10, 121–136.
- Cameron, M., Sueno, S., Prewitt, C.T., Papike, J.J., 1973. High-temperature crystal chemistry of acmite diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene and ureyite. *Am. Mineral.* 58, 594–618.
- Clarke, D.B., Bogutyn, P.A., 2003. Oscillatory epitactic-growth zoning in biotite and muscovite from the Lake Lewis leucogranite, South Mountain Batholith, Nova Scotia, Canada. *Can. Mineral.* 41, 1027–1047.
- Couch, S., 2003. Experimental investigation of crystallization kinetics in a haplogranite system The recent eruption of volcanoes such as Soufrière Hills. *Am. Mineral.* 88, 1471–1485.
- Earle, S., 2016. *Physical Geology*, Opentext. ed. Creative Commons Attribution 4.0 International Licence.
- Eberl, D.D., Kile, D.E., Drits, V.A., 2002. On geological interpretations of crystal size distributions: Constant vs. proportionate growth. *Am. Mineral.* 87, 1235–1241.
- Edgar, A.D., 1973. *Experimental Petrology: Basic principles and techniques*. Clarendon Press, Oxford.
- Hammer, J.E., 2009. Capturing crystal growth. *Geology* 37, 1055–1056.
- Higgins, M.D., 2002. A crystal size-distribution study of the Kiglapait layered mafic intrusion, Labrador, Canada: evidence for textural coarsening. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 144, 314–330.
- Kirkpatrick, R.J., 1977. Measurement and Calculation of Crystal Growth Rates in Silicate Systems. *Can. Mineral.* 15, 1977.
- Lasaga, A.C., 1998. *Kinetic Theory in the Earth Sciences*. Princeton University Press.
- Marsh, B.D., 1998. On the interpretation of crystal size distributions in magmatic systems. *J. Petrol.* 39, 553–599.
- Petford, N., 2009. Which effective viscosity? *Mineral. Mag.* 73, 167–191.
- Philpotts, A.R., Ague, J., 1990. Crystal growth, in: *Principles of Igneous and Metamorphic Petrology*. pp. 268–294.
- Reinsch, S., Nascimento, M.L.F., Müller, R., Zanotto, E.D., 2008. Crystal growth kinetics in cordierite and diopside glasses in wide temperature ranges. *J. Non. Cryst. Solids* 354, 5386–5394.
- Schiavi, F., Walte, N., Keppler, H., 2009. First in situ observation of crystallization processes in a basaltic-andesitic melt with the moissanite cell. *Geology* 37, 963–966.
- Schiavi, F., Walte, N., Kohnsenschak, A., Keppler, H., 2010. A moissanite cell apparatus for optical in situ observation of crystallizing melts at high temperature. *Am. Mineral.* 95, 1069–1079.
- Schreiberová, L., 2011. *Krystalizace*, 3. vydání. ed, Chemické inženýrství I. VŠCHT Praha.
- Tsuchiyama, A., 1983. Crystallization kinetics in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; the delay in nucleation of diopside and anorthite. *Am. Mineral.* 68, 687–698.
- Uhlmann, D.R., 1972. Crystal growth in glassforming systems - a review., in: *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*. pp. 91–115.
- Webb, S.W., Pruess, K., 2003. The use of Fick's law for modeling trace gas diffusion in porous media. *Transp. Porous Media* 51, 327–341.

PŘÍLOHA 1. NÁBRUSY EXPERIMENTŮ.





PŘÍLOHA 2. VÝPOČET PRŮMĚRU KAPKY

V této části odvodíme postup pro přepočet hmotnosti kapky na její průměr, který je potřebný k odhadům rychlostí nukleace.

Z definice pro hustotu si můžeme vyjádřit objem V , jako funkci hmotnosti, m . Protože kapka je třírozměrný objekt, můžeme dále její objem vyjádřit jako součin „tvarového parametru“, k , a třetí mocniny průměru kapky D . Když z obou úvah za V dosadíme, dostáváme rovnici:

$$\frac{m}{\rho} = k \cdot D^3. \quad (12)$$

Po vyjádření hmotnosti, m , z rovnice (12) vznikne vztah:

$$m = k \cdot \rho \cdot D^3. \quad (13)$$

U experimentů E11, E12 a E14 byly známé hodnoty hmotnosti m a průměru kapky D , změřeného z fotografie. Z těchto hodnot byl pro každý ze tří vzorků vypočten součin $k\rho$. Průměrná hodnota tohoto součinu, $k\rho = 0,237 \text{ gmm}^{-3}$, byla následně použita k přepočtu hmotností kapek na jejich průměry podle rovnice (13).

PŘÍLOHA 3. PRŮMĚRY A KRYSTALINITY KAPEK K VÝPOČTU RYCHLOSTI NUKLEACE METODOU VÍCE KAPEK V EXPERIMENTU E14.

n	D [mm]	Φ	n	D [mm]	Φ	n	D [mm]	Φ
1	0.003455	0	46	0.010805	0	91	0.016642	0
2	0.003663	0	47	0.011117	0	92	0.016778	0
3	0.005111	0	48	0.011523	0	93	0.01705	0
4	0.005463	0	49	0.011721	0	94	0.01712	0
5	0.005626	0	50	0.011777	0	95	0.017738	1
6	0.005626	0	51	0.01184	1	96	0.01779	1
7	0.005693	0	52	0.012204	0	97	0.017798	1
8	0.006016	0	53	0.012284	0	98	0.017841	0
9	0.006425	0	54	0.012384	0	99	0.018004	0
10	0.006569	1	55	0.012411	0	100	0.018056	0
11	0.006594	0	56	0.012422	0	101	0.018235	0
12	0.006656	0	57	0.012819	0	102	0.018321	0
13	0.00685	0	58	0.012872	0	103	0.018629	0
14	0.007344	0	59	0.012997	0	104	0.018773	0
15	0.0074	0	60	0.013112	0	105	0.019046	0
16	0.007492	0	61	0.013112	0	106	0.019174	0
17	0.007546	0	62	0.013206	0	107	0.019256	1
18	0.007579	0	63	0.01332	0	108	0.019343	0
19	0.007579	0	64	0.013572	0	109	0.019466	0
20	0.007726	0	65	0.013574	0	110	0.019536	1
21	0.007736	0	66	0.013604	1	111	0.01955	0
22	0.007949	1	67	0.01367	0	112	0.020054	0
23	0.00797	0	68	0.013806	0	113	0.02037	0
24	0.008243	0	69	0.014019	0	114	0.020508	0
25	0.008243	0	70	0.014127	0	115	0.020512	0
26	0.008362	0	71	0.014245	0	116	0.02052	1
27	0.008362	0	72	0.014326	0	117	0.02056	0
28	0.008456	0	73	0.014356	0	118	0.020613	0
29	0.008895	0	74	0.014417	1	119	0.020613	0
30	0.00899	0	75	0.014434	0	120	0.020625	0
31	0.009029	0	76	0.014742	0	121	0.020725	1
32	0.009105	0	77	0.014772	0	122	0.02103	0
33	0.009174	0	78	0.014925	0	123	0.021118	0
34	0.009219	0	79	0.015053	0	124	0.021244	0
35	0.009272	1	80	0.015174	0	125	0.021288	0
36	0.009316	0	81	0.01528	1	126	0.021681	0
37	0.009433	0	82	0.015568	0	127	0.021872	0
38	0.009637	0	83	0.015652	0	128	0.022076	0
39	0.009964	0	84	0.015912	0	129	0.022488	1
40	0.010051	0	85	0.015948	0	130	0.022717	0
41	0.010086	0	86	0.016051	0	131	0.023046	1
42	0.010124	0	87	0.016104	0	132	0.023128	0
43	0.010256	0	88	0.016148	0	133	0.023252	0
44	0.010449	0	89	0.016215	0	134	0.02386	0
45	0.010787	0	90	0.016382	1	135	0.023965	0

Použité symboly: n – pořadové číslo kapky, D – průměr kapky, Φ – krystalinita (0: sklovitá, 1: krystalická nebo obsahující viditelné krystaly).

